Rhys-R[illegible]

[illegible]



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LIX.

IMPRIMERIE DE E. J. BAILLY ET Cie,
PLACE SORBONNE, N° 2.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME CINQUANTE-NEUVIÈME.

PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1835.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Distillation de quelques Matières végétales avec la Chaux;

PAR EDMOND FREMY.

Plusieurs chimistes se sont occupés de l'action qu'exerçait la chaleur sur les acides végétaux, ou seuls, ou combinés aux bases. Dans ces derniers temps surtout M. Pelouze s'appuyant sur les faits si remarquables publiés par MM. Bussy et Eugène Péligot, et sur ceux qu'il a découverts et étudiés avec tant de soin, a démontré que les acides dans leur distillation donnaient naissance à des produits qui rentraient toujours dans une même loi de formation.

Jusqu'alors la loi générale ne paraissait s'appliquer qu'aux acides; les autres substances végétales qu'on peut appeler neutres, je veux parler du sucre, de la gomme, de l'amidon, soumises à l'action de la chaleur, ne donnaient que des produits goudronneux dont la composition

n'offrait aucune relation admissible avec celle des corps qui leur avaient donné naissance.

Sachant, d'après la loi de M. Pelouze, que jusqu'à présent un corps pyrogéné ne différait du corps primitif que par de l'eau ou de l'acide carbonique, j'ai pensé que dans la distillation de la gomme, du sucre, etc., la présence d'une substance qui eût une grande affinité pour l'eau et pour l'acide carbonique pourrait, en déterminant la formation de ces deux corps, régulariser en quelque sorte la distillation, et par conséquent donner naissance à des produits qui rentrassent dans la loi générale.

La chaux vive ou la baryte caustique m'ont paru devoir également remplir ce but. C'est la chaux qui a été employée dans les expériences suivantes.

Les corps que j'ai distillés avec la chaux sont le sucre, la gomme, l'amidon, la résine. Comme la distillation des trois premières substances donne naissance aux mêmes produits, je vais décrire ici avec soin la distillation d'un quelconque de ces corps; ce que j'aurai dit pour celui-là pourra s'appliquer aux deux autres, à de petites exceptions près que je ne manquerai pas d'indiquer à mesure qu'elles se présenteront.

Je prendrai pour exemple la distillation du sucre.

J'ai commencé par réduire le sucre en poudre impalpable, puis je l'ai mélangé avec de la chaux vive qui préalablement avait été passée au tamis de soie. Il faut que le mélange soit intime, sans cette précaution les produits obtenus seraient beaucoup plus compliqués.

Comme l'opération a pour but de faire réagir la chaux sur le sucre à une température élevée, il faut pour ainsi dire que chaque molécule de sucre se trouve entourée

de molécules de chaux, sans cela les molécules de sucre isolées, donneraient naissance à cette huile d'odeur de caramel qui se forme dans la distillation simple du sucre. L'expérience m'a démontré que les meilleures proportions à employer étaient celles de 1 partie de sucre contre 8 parties de chaux. Comme les produits pyrogénés, en raison de leur complication, demandent des purifications souvent répétées, il faut toujours opérer sur 500 grammes de sucre au moins.

Le mélange étant une fois fait avec les précautions que j'ai indiquées, on l'introduit dans le vase distillatoire qui doit toujours représenter deux fois le volume du mélange qui, pendant l'opération, se boursoufle beaucoup.

On chauffe alors lentement. L'eau que perd le sucre rencontrant la chaux vive, élève tout à coup la température; on peut retirer presque entièrement le feu, la réaction se détermine seule et d'une manière brusque. Si le mélange a été bien fait, il se dégage à peine quelques bulles de gaz inflammable, et il passe à la distillation une matière huileuse complexe, très légèrement ambrée, qui a une odeur comme éthérée.

Cette huile agitée avec de l'eau s'y dissout en partie, l'autre partie ne s'y dissout pas. Nous allons d'abord étudier la matière soluble dans l'eau.

L'eau distillée au bain-marie à une température de 70 à 80° donne une substance d'une saveur brûlante, d'une odeur agréable, très fluide, bouillant vers 60°, entièrement soluble dans l'eau, et qui à plusieurs reprises a donné la composition suivante :

Matière employée...	0gr,330
Eau...............	0 ,317
Acide carbonique...	0 ,748

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C.......	62,66	C^3	62,5
H.......	10,64	H^6	10,2
O.......	26,70	*O*	27,3

Il est évident que cette matière, d'après sa composition et toutes ses réactions, n'est autre que l'acétone (esprit pyro-acétique). On verra tout à l'heure que la production de ce corps s'explique parfaitement. Pour avoir l'acétone pure, il faut la redistiller plusieurs fois au bain-marie, parce qu'elle entraîne toujours avec elle une petite quantité d'une deuxième matière qui se forme dans la distillation qui est insoluble dans l'eau, et que je vais maintenant étudier.

L'huile qui ne s'est pas dissoute, est reprise et distillée avec grand soin. Les premiers produits qui passent doivent être rejetés ; ils sont toujours composés en grande partie d'acétone, que l'agitation avec l'eau, quoique répétée à plusieurs reprises, ne peut jamais enlever entièrement; on ne recueille la liqueur que lorsqu'elle ne se dissout plus dans l'eau. On obtient ainsi une matière blanche, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther qui, pour être obtenue pure, doit avoir été long-temps agitée avec l'eau pour être débarrassée d'acétone, puis redistillée.

Pour dessécher cette matière, il faut la laisser en contact pendant deux ou trois jours avec du chlorure de calcium, la décanter après et la distiller. On sait qu'il

ne faut jamais distiller ces matières volatiles sur le chlorure de calcium, qui dans ce cas ou se combinerait avec elles, ou bien leur rendrait l'eau que d'abord il leur avait enlevée.

J'ai trouvé à cette substance un point d'ébullition constant à 84° ; je crois devoir insister sur les difficultés que j'ai éprouvées à obtenir ce corps tout-à-fait pur ; il retenait obstinément tantôt un peu d'acétone, tantôt un peu de goudron : dans les purifications, je ne me suis arrêté, que lorsqu'en distillant une certaine quantité, j'ai vu que l'analyse, faite sur les premières portions distillées, se confondaient sensiblement avec celle que je faisais sur les dernières.

Je citerai ici deux de ces analyses.

Première analyse.

Matière employée....	0,330
Eau................	0,305
Acide carbonique	0,873

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C......	73,4	C^6	73,7
H......	10,2	H^{10}	10,0
O......	16,4	*O*	16,3

Deuxième analyse.

			Centièmes.
Matière employée..	0,285	*C*....	73,60
Eau............	0,258	*H*....	10,04
Acide carbonique..	0,759	*O*....	16,36

En comparant la composition de ce corps avec celle

de l'acétone, on voit que la première diffère de la deuxième par un demi atome d'eau.

A cause de la relation qui existe entre la composition de ces deux substances et de leur production simultanée, j'ai nommé cette deuxième matière *métacétone*.

Il serait facile maintenant de représenter en formules la production de ces deux corps.

Cas de production de l'acétone.

Sucre $= C^{12} H^{22} O^{11} = O^{3} H^{18} C^{9} + O^{6} C^{3} + O^{2} H^{4}$.

Dans ce cas, le sucre cède à la chaux 3 atomes d'acide carbonique et 2 atomes d'eau.

Quand c'est la métacétone qui se produit, on a :

Sucre $= C^{24} H^{44} O^{22} = C^{18} H^{30} O^{3} + C^{6} O^{12} + H^{14} O^{7}$.

On voit que dans ce cas la quantité d'eau que prend la chaux est un peu plus forte.

Les formules précédentes prouvent, ce qui du reste est conforme avec l'expérience, que dans cette réaction, la chaux agissant et comme décarbonatant, et comme déshydratant, doit être employée vive : pour que la chaux éteinte pût servir, il aurait fallu qu'on opérât à une température assez élevée pour la déshydrater ; c'est ce qui n'arrive pas, car la réaction se fait bien au dessous du rouge.

Ce que j'ai dit de la distillation du sucre avec la chaux, doit s'appliquer à celle de l'amidon et de la gomme ; dans ces deux derniers cas, les précautions à prendre sont les mêmes, les mêmes corps se reproduisent ; seulement l'amidon paraîtrait peut-être donner un peu plus de métacétone que d'acétone ; quant à la gomme, elle a

toujours fourni beaucoup plus d'acétone que de métacétone.

On voit par ces distillations que les corps qui, comme l'acide acétique, sont composés d'eau et de charbon, donnent naissance par la réaction de la chaux à une température élevée, à un même produit pyrogéné, qui est l'acétone.

Il faudrait cependant, pour que l'identité de ces distillations fut complète, que l'acide acétique produisît aussi de la métacétone, c'est ce que jusqu'à présent on n'a pas encore observé. Cependant on sait que dans la distillation de l'acétate de chaux, il se fait toujours une petite quantité de matière huileuse qui se précipite par l'eau ; ne serait-ce pas de la métacétone? Je n'ai pas pu jusqu'à présent, malgré mes efforts, me procurer une assez grande quantité de cette huile pour l'analyser. Sachant que l'acétone ne différait de la métacétone que par un demi atome d'eau, j'ai voulu déterminer la formation de ce dernier corps, en mélangeant l'acétate de chaux avec de la chaux-vive, j'ai même fait passer de l'acétone sur de la chaux légèrement chauffée, jusqu'à présent mes résultats ne sont pas satisfaisans ; il paraîtrait alors que la métacétone serait le résultat de l'action directe de la chaux vive sur la gomme, le sucre, l'amidon, et que l'acétone une fois formée ne pourrait plus être décomposée en métacétone par la chaux.

Je vais maintenant passer à la distillation de la résine.

Distillation de la résine.

Comme la résine du commerce, qui est celle sur la-

quelle j'ai toujours opéré, retient des quantités très notables d'essence de thérébentine, j'ai dû, avant tout, chercher les moyens de me débarrasser de cette matière qui aurait compliqué les produits de la distillation. Pour cela j'ai introduit la résine sur laquelle je voulais opérer, dans une cornue, puis je l'ai soumise à l'action de la chaleur; il se dégage d'abord une grande quantité d'eau et d'essence de thérébentine; j'ai élevé graduellement la température, et je ne me suis arrêté que lorsque la résine ne donnait plus d'essence, et que même elle commençait à entrer en décomposition : c'est la résine ainsi purifiée qui a été employée dans les expériences suivantes.

Avant d'étudier l'action que pouvait exercer la chaux sur la distillation de la résine, j'ai cru devoir examiner d'abord cette distillation sans chaux.

Quand, après avoir extrait de la résine l'eau et l'essence de thérébentine qu'elle contenait, on continue la distillation, il passe une huile très-dense, légèrement colorée, presque sans odeur, sans saveur, à peine soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, qui bout à plus de 250°, qui distille sans décomposition. La potasse paraît être sans action sur elle, l'acide nitrique la décompose et la transforme en une masse jaunâtre résiniforme; dans la réaction, il se dégage du gaz nitreux; la litharge produit sur elle une altération semblable; dans ce cas, l'oxide est réduit; cette huile qui, par quelques unes de ses propriétés, se rapproche des huiles grasses, brûle comme elles, mais répand peut-être un peu plus de fumée; pour l'avoir pure, il faut la redistiller, parce qu'elle a toujours entraîné avec elle un peu de résine. Son analyse a donné :

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C....	84,6	C^{20}	84,4
H ...	10,7	H^{30}	10,3
O ...	4,7	O	5,3

Dans les différentes analyses que j'ai faites de cette matière, j'ai toujours obtenu le carbone un peu fort, cela provient de la difficulté que j'ai éprouvée à la séparer de traces d'essence de thérébentine qui restent toujours.

Représentant la composition de la résine par C^{20} H^{32} O^{2}, on voit que par la distillation, elle perd H^{2} O, il se transforme en C^{20} H^{30} O : dans la distillation, il se forme toujours de l'eau : j'ai nommé cette dernière matière *résinéine* (1). Je vais maintenant passer à la distillation de la résine avec la chaux.

Dans ce cas, on peut employer la chaux éteinte, parce qu'elle agit seulement comme décarbonatant.

Quand la résine a été dépouillée de son essence de thérébentine, on la réduit en poudre fine, et on la mélange avec la chaux ; j'ai toujours employé les proportions de 1 partie de résine et de 8 parties de chaux ; dans ce cas encore plus que dans ceux qui précèdent, il est de toute nécessité d'opérer sur une quantité assez forte de résine, au moins sur 500 à 600 gr.

La distillation marche [illegible]llement ; on obtient alors

(1) La résinéine avait déjà été obtenue. Comme cette matière est destinée à jouer un rôle assez important dans les arts, j'ai cru devoir ne donner ici que quelques unes ses propriétés, ayant l'intention d'en faire par la suite une étude toute spéciale.

une huile assez complexe, d'une odeur très éthérée, qui surnage toujours un peu d'eau. Cette huile est reprise et distillée au bain d'huile, à une température qui ne doit pas dépasser 160°.

On sépare ainsi les produits en deux parties : celle qui reste dans la cornue, et qui ne donne plus rien à 160°, est composée de résinéine et de goudron ; la deuxième partie, qui est passée à la distillation, est composée de deux matières et quelquefois de trois.

La première matière est très volatile, la deuxième l'est moins, et la troisième est de l'essence de thérébentine qui se trouve là accidentellement et qui provient de la résine qui n'aurait pas été purifiée avec assez de soin : on peut, jusqu'à un certain point, s'assurer de la présence de l'essence de thérébentine, en traitant le produit distillé par l'alcool : s'il y a de l'essence, elle se précipite en raison de son peu de solubilité dans l'alcool ; les deux autres matières s'y dissolvent très facilement ; quand on s'est assuré que la liqueur ne contient pas d'essence, on la distille à une basse température ; on obtient alors un corps éthéré, parfaitement blanc, très fluide, d'une saveur brûlante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble aussi dans l'éther, brûlant comme l'alcool, bouillant à 78°.

Son analyse a donné :

Première analyse.

Matière employée....	0,385
Eau................	0,406
Acide carbonique....	1,107

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C....	78,6	C^{10}	78,3
H....	11,6	H^{18}	11,5
O....	9,8	O	10,2

Deuxième analyse.

			Centièmes.
Matière employée....	0,315	C....	77,8
Eau..............	0,335	H....	11,7
Acide carbonique...	0,890	O....	10,5

J'ai donné à cette matière le nom de *résinone* : la résinone étant une fois obtenue, on continue la distillation qui donne alors une huile moins fluide que la précédente, d'une saveur moins brûlante, qui n'entre en ébullition qu'à 148°, qui est un peu moins soluble dans l'alcool que la résinone.

Analyse.

Matière employée....	0,325
Eau..............	0,328
Acide carbonique....	1,000

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C....	85,07	C^{29}	85,23
H....	11,2[illegible]	H^{46}	11,05
O....	3,7[illegible]	[illegible]	3,71

J'ai nommé cette matière *résinéone* : on peut représenter l'action qu'exerce la chaux sur la résine par la formule suivante :

$$\text{Résine} = C^{40} H^{64} O^{4} = C^{10} H^{18} O + C^{29} H^{46} O + C O^{2}.$$

On voit que la résine, en perdant seulement de l'acide carbonique, se transforme en résinone et en résinéone.

J'indiquerai ici toutes les précautions que j'ai prises pour obtenir ces deux corps que je ne pouvais séparer que par des différences dans leur point d'ébullition. La résinone est la matière que j'ai obtenue le plus facilement, en raison de sa grande volatilité; mais pour la séparer de la résinéone, il ne faut pas distiller au bain-marie : dans ce cas la distillation est trop lente, la résinone entraîne alors toujours avec elle des quantités très notables de résinéone; il faut distiller à la lampe à esprit de vin, les premières gouttes sont certainement de la résinone pure; mais on doit s'arrêter, quand, en recevant les produits dans un tube bien refroidi, on voit se former dans la liqueur des stries qui indiquent toujours la présence d'un peu de résinéone.

Quant à la résinéone, lorsqu'on s'est assuré par l'alcool qu'elle ne contient pas d'essence de thérébentine, il faut la maintenir pendant long-temps à une température de 120° à 130°, pour chasser la résinone, et attendre qu'elle ait un point d'ébullition constant à 148°.

Il était très intéressant pour moi, d'examiner l'action que pouvait exercer la chaux sur un composé isomère avec la résine, je veux [illegible]u camphre, et de voir si l'isomérie se contin[illegible]ans les produits pyrogénés des corps isomères.

J'ai fait passer du camphre sur de la chaux vive chauffée au rouge brun; c'est à cette température seulement que le camphre est décomposé. Telle est la disposition que j'ai donnée à l'appareil : la chaux est placée dans un

tube de porcelaine, à l'extrémité duquel se trouve un système condensateur, l'autre extrémité est fermée par un bouchon. Quand le tube est convenablement échauffé, j'y introduis des fragmens de camphre, qui passent alors lentement sur la chaux.

On obtient ainsi une liqueur légèrement colorée, fluide, d'une odeur forte et caractéristique, qui ne rappelle en rien celle du camphre; par une seule distillation, elle donne une huile légère, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, qui bout à 75°.

Composition.

Matière employée....	0,195
Eau	0,180
Acide carbonique	0,608

	Centièmes.	Atomes.	Théorie.
C.....	85,90	C^{30}	86,1
H....	10,24	H^4	10,3
O.....	3,86	*O*	3,6

J'ai nommé cette matière *camphrone*.

La camphrone est souvent d'une combustion très difficile; je pense que pour l'analyser, le mieux est d'opérer sur de petites quantités. Elle contient quelquefois du camphre; pour s'assurer de sa pureté, il faut que son point d'ébullition soit constant à 75°, ou bien, qu'évaporée sur une lame de verre, elle ne laisse pas la plus petite trace de camphre.

En représentant la composition du camphre par $C^{30} H^{48} O^3$, on voit que la chaux lui prend $H^4 O^2$ et forme $C^{30} H^{44} O$, qui est la camphrone. Je crois que la chaleur

seule pourrait former de petites quantités de camphrone; mais alors elle est mêlée d'huile empyreumatique dont on ne peut la débarrasser.

Voyant que la chaux à une température brune déshydratait en partie le camphre, et présentait le radical C^{30} H^{42}, combiné avec 1 atome d'eau seulement, tandis que dans la résine et le camphre, il était combiné avec 3 atomes d'eau, et avec 1 $\frac{1}{2}$ dans la résinéine; j'espérais isoler ce radical en faisant passer le camphre ou la camphrone sur de la chaux vive à une très haute température.

Mais alors je n'ai obtenu que des gaz oxide de carbone et hydrogène carboné, et le ballon condensateur s'est rempli de beaux cristaux de naphtaline parfaitement pure.

Dans ce cas, je pense qu'il est impossible d'expliquer rationnellement la formation de la naphtaline; cette matière, qui est probablement le produit de réactions compliquées, ne prend naissance qu'en raison de la stabilité de ses élémens.

A de si hautes températures, on ne peut faire sur la formation des produits pyrogénés que des hypothèses purement gratuites. Dans la préparation de la camphrone, comme il est important de décomposer entièrement le camphre, on ne peut éviter la formation de naphtaline qui provient de l'élévation de température; il faut de nombreuses distillations pour débarrasser la camphrone des dernières traces de naphtaline qu'elle retient avec opiniâtreté.

En terminant cet essai que je regarde comme la première partie de mon travail, j'exprimerai le regret de ne pouvoir donner ici qu'une étude fort incomplète des ma-

tières dont j'ai démontré l'existence ; mais la grande difficulté de séparer des corps volatils les uns des autres, nécessite pour la préparation de chacun d'eux une étude presque spéciale ; c'est en prenant les densités de vapeur et en étudiant chacun de ces corps plus à fond, que je remplirai la lacune que je viens d'indiquer.

Sur la Composition de la Cire de Palmier;

PAR M. BOUSSINGAULT.

En traversant la Cordilière du Quindiù, j'eus pour la première fois occasion d'observer le palmier à cire que M. de Humboldt a décrit sous le nom de *Ceroxylon Andicola.* J'avais établi mon bivouac sur les bords du torrent de Tochecito, au milieu d'un groupe admirable de ces palmiers. En ce point, le Tochecito est élevé de 2600 mètres au dessus de la mer ; cette hauteur est seulement la limite inférieure de l'arbre à cire, car l'on peut encore le suivre jusqu'à 3000 mètres d'élévation absolue. Les températures moyennes comprises entre ces deux stations, avaient de 11° à 18° centig., mais vers sa limite supérieure, dans le voisinage des *paramos*, cet arbre est exposé dans les nuits sereines, à un froid qui approche du point de congélation ; aussi le trouve-t-on souvent avec le grand chêne d'Amérique, dont il peut très bien supporter le climat.

En voyant le *ceroxylon andicola* végéter dans une

température aussi modérée, et prospérer au milieu des brouillards qui enveloppent si fréquemment les hautes cimes des Andes; en le voyant surtout résister aux sécheresses et aux pluies abondantes qui se succèdent si ràpidement dans ces montagnes, je conçus l'espoir de naturaliser ce bel arbre en Europe. En 1832, à l'époque de mon retour en France, en traversant pour la troisième fois la forêt du Quindiû, j'emportais plusieurs jeunes plantes de palmiers à cire; malheureusement et malgré tous mes soins, ils ne purent résister au climat brûlant des plaines de la Magdalena; je les perdis tous avant de m'embarquer sur le *Rio-Grande.*

Le *ceroxylon andicola* atteint une hauteur d'environ 50 mètres : c'est certainement un des palmiers les plus majestueux que présente la région intertropicale; son tronc, qui peut avoir deux pieds de diamètre vers sa base, est recouvert sur toute sa longueur d'un enduit de cire. On enlève la cire en raclant l'écorce du palmier. Les raclures sont ensuite chauffées avec de l'eau, la cire surnage sans se fondre, elle est seulement amollie et les impuretés se déposent. On réunit cette matière sous la forme de boules qui sont mises à sécher au soleil. C'est avec cette substance, à laquelle on ajoute souvent une petite quantité de suif pour la rendre moins fragile, que l'on fait les pains de cire et les bougies que l'on rencontre dans le commerce de Carthago. Lorsqu'elle est fondue, la cire de palmier est d'un jaune foncé, légèrement translucide, possédant en grande partie la fragilité de la résine, et présentant en même temps une cassure céroïde très prononcée. Elle fond à une température un peu supérieure à celle de l'eau bouillante; par le frottement

elle devient très fortement électrique. Elle brûle avec flamme en répandant beaucoup de fumée. L'alcool la dissout facilement à chaud ; en se refroidissant, la dissolution se prend en une masse gélatineuse. L'éther dissout également la *cera de palma*; par une évaporation ménagée, on obtient la cire en partie sous forme de plumules d'un aspect soyeux. Les alcalis caustiques attaquent difficilement la cire du palmier ; elle finit cependant par s'y dissoudre.

Vauquelin est le premier chimiste qui soumit à un examen chimique la cire de palmier ; mais celle dont il put disposer était vraisemblablement mélangée avec un corps gras. En 1825, je fis quelques essais sur cette substance, qui me portèrent à conclure qu'elle présentait autant d'analogie avec les résines qu'avec la cire proprement dite. Depuis, de nouvelles recherches furent entreprises par M. Bonastre, qui désigna sous le nom de *cérosiline* une matière d'apparence cristalline, qu'il parvint à extraire au moyen de l'alcool.

Les expériences suivantes démontreront, je l'espère, que la cire de palmier renferme deux principes distincts; l'un participant de toutes les propriétés de la cire, l'autre offrant tous les caractères des résines. Les propriétés mixtes de la cire et de la résine qui sont propres à la cire du palmier se conçoivent dès lors aisément. Il est probable que plusieurs résines examinées sous ce point de vue conduiraient au même résultat ; et peut-être par là simplifierait-on l'étude de ces corps.

La cire et la résine qui réunies constituent la cire de palmier n'étant pas également solubles dans l'alcool, il est possible de séparer ces deux substances. Il suffit de

traiter la *cera de palma* par un grand excès d'alcool bouillant; par le refroidissement il se dépose une matière blanche gélatineuse. C'est la cire retenant encore de la résine; on achève de la purifier en la dissolvant à plusieurs reprises dans l'alcool. L'alcool froid contient le principe résineux. On l'évapore jusqu'à réduction aux deux tiers, et on le laisse refroidir; il se dépose de la résine mêlée d'une petite quantité de cire. On continne l'évaporation jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un quart du volume primitif. Alors on obtient le principe résineux présentant une structure évidemment cristalline et une blancheur éclatante. Il reste dans l'alcool une substance d'une amertume insupportable qui paraît être un sel d'alcali végétal de nature inconnue; je n'ai pas cru devoir m'arrêter à examiner ce principe amer qui au reste n'entre que pour une faible portion dans la *cera de palma*. La cire extraite de la *cera de palma* fond à une température inférieure à celle de l'eau bouillante : fondue, elle est peu colorée, elle présente d'ailleurs tous les caractères physiques de la cire d'abeilles; elle en possède aussi les propriétés chimiques et la composition. En effet deux analyses ont donné les résultats suivans :

I. Matière $0^{gr},297$, acide carbonique 0,872, eau 0,350.

II. Matière $0^{gr},308$, acide carbonique 0,909, eau 0,369.

D'où l'on a déduit :

	I.	II.
Carbone....	0,812	0,816
Hydrogène..	0,113	0,133
Oxigène....	0,057	0,051

La cire d'abeilles contient :

Carbone......	0,818
Hydrogène....	0,127
Oxigène......	0,055

Le principe résineux de la *cera de palma* exige pour être en fusion une température plus élevée que celle de l'eau bouillante. Quand il a été fondu, il a la couleur et l'aspect du succin. En se solidifiant il se fendille dans tous les sens. Ses propriétés chimiques le rapprochent des sous-résines de M. Bonastre. Il est soluble dans l'alcool, mais beaucoup plus à chaud qu'à froid. Il se dissout également dans l'éther et les huiles essentielles.

Analysée par l'oxide de cuivre, cette résine a fourni les résultats suivans :

	Matière	acide carbonique	eau
I.	0,320,	0,960,	0,333.
II.	0,334	1,011	0,346.
III.	0,292	0,880	

D'où :

	I.	II.	III.
Carbone	0,831	0,837	0,833
Hydrogène ..	0,115	0,115	»
Oxigène	0,054	0,048	»

Cette composition répond à la formule $C^{40} H^{32} O$. C'est à la même formule que M. Rose a été conduit dans l'analyse qu'il vient de faire de la résine élémi.

Il n'est pas douteux que l'on puisse extraire avec avantage la cire qui existe dans la *cera de palma*. Nous connaissons donc maintenant dans la région intertropicale deux arbres qui peuvent fournir en très grande quantité une cire tout à fait semblable à celle des abeilles,

l'un est le *ceroxylon andicola* qui nous occupe, l'autre est l'arbre de la vache dont nous avons, M. de Rivero et moi, examiné le suc laiteux. Ce lait semblable à celui de la vache et pouvant être employé aux mêmes usages, renferme une matière fortement animalisée et se rapprochant de la fibrine animale, et de plus une grande quantité de cire identique avec la plus belle cire d'abeilles. Le *ceroxylon* et l'*arbal de la vacca* croissent dans des conditions à peu près semblables, il est probable qu'il serait possible de naturaliser ces deux arbres dans le midi de la France, ou tout au moins dans le littoral de l'Afrique. La quantité de cire qu'il serait possible de se procurer par une culture bien entendue serait tellement considérable, qu'elle influerait, je n'en doute nullement, sur le prix actuel de la cire d'abeilles.

Note sur les Machines à Vapeur de Savery.

PAR MM. COLLADON ET CHAMPIONNIÈRE.

On ne possède qu'un petit nombre de données exactes sur l'effet des machines, et en particulier sur celui des *moteurs*. Chargé depuis quelques années d'un cours de mécanique à l'École centrale des Arts et Manufactures, j'ai été forcé de recourir souvent à l'expérience pour connaître l'effet utile des principaux *moteurs à feu*. La note que je présente à l'Académie est un résumé des expé-

riences que j'ai faites avec M. Championnière, ingénieur civil, sur les machines à feu du *système de Savery*.

Dans ces machines très simples, la vapeur élève l'eau par son action immédiate; cette vapeur introduite dans un récipient s'y condense et produit une respiration; une seconde entrée de vapeur refoule cette eau dans un réservoir.

Ces machines furent les premiers moteurs à feu employés à de grands travaux. On les a ensuite abandonnés pour les machines de Newcomen et de Watt.

Cependant quelques constructeurs, et surtout Manoury d'Hectol, en ont établi. Il y a deux ans quelques ingénieurs ont construit de ces machines pour fournir de l'eau à un quartier de Paris.

Nos expériences pouvant servir à fixer la valeur de ces machines et les conditions dans lesquelles leur emploi est préférable, nous croyons utile de les publier.

On possède peu de mesures sur les moteurs de Savery; Bradley, Smeaton, Manoury et M. Girard ont publié quelques nombres sur l'effet de ces machines; mais on ne trouve dans aucune publication sur ce sujet la mesure de l'accroissement de chaleur de l'eau élevée, ni quelques autres élémens utiles pour la théorie de ces moteurs.

Il n'existe plus qu'un très petit nombre de machines Savery; nous n'en connaissons que *cinq en activité : trois sont dans le département de la Seine, la quatrième dans celui de la Loire-Inférieure, et une cinquième à Lyon.* Nous pensons qu'il n'en existe plus en Angleterre.

Nous avons expérimenté sur les trois machines du dé-

partement de la Seine. La plus ancienne *est à l'abattoir de Grenelle*, elle a été construite *par Manoury. Les deux autres sont dans les bains Vigier; elles ont été construites par Gingembre.*

Voici les nombres obtenus sur ces trois machines dans trois séries d'expériences.

Expérience du 26 *mars* 1833 *sur la machine des bains du pont Marie.*

Température de l'eau de la Seine...	6° $\frac{1}{4}$
Tension moyenne de la vapeur......	3 atm.
Eau élevée par heure..............	12^{m},213
Hauteur de l'élévation............	6^{m},6
Température de l'eau élevée.......	10° $\frac{1}{4}$
Bois sec brûlé pendant une heure...	30^{k},4
Durée d'une période...............	26″

Expérience du 10 *juillet* 1833 *faite sur la même machine.*

Température de l'eau de la Seine...	19° $\frac{3}{4}$
Tension moyenne de la vapeur.....	3 atm.
Eau élevée par heure..............	12^{m},724
Hauteur d'élévation...............	6^{m},10
Température de l'eau élevée.......	23° $\frac{1}{2}$
Bois sec brûlé dans une heure......	46 kil.
Durée d'une période..............	26″

Expérience sur la machine de Manoury d'Hectol.

Température de l'eau du puits.....	12° $\frac{1}{2}$
Tension moyenne de la vapeur.....	

Eau élevée par heure..............	15m,400
Hauteur d'élévation...............	14 m.
Température de l'eau élevée.......	16° ½
Charbon brûlé dans une heure.....	13 kil.
Durée d'une période...............	90″

D'après le premier et le second tableau, la machine du pont Marie donne 2dynamies,595 par kilogramme de bois. *C'est environ huit fois moins que l'effet utile d'une petite machine à piston de même force qui ferait mouvoir des pompes.* Mais l'eau élevée doit être ensuite chauffée; il faut donc tenir compte de l'accroissement de température qui est de quatre degrés dans la première série du mois de mars, et de trois trois-quarts dans la seconde au mois de juillet. Ainsi dans le premier cas chaque kilogramme de bois a transmis à l'eau du réservoir par le jeu même de la machine 1702 calories, et dans le second 1255. Avec un moteur plus compliqué que celui de Savery, il aurait fallu de plus un appareil particulier de chauffage, et ce dernier appareil seul aurait exigé la même dépense.

Ainsi, toutes les fois que l'on élève de l'eau qui doit être réchauffée (et ce cas se présente souvent dans les opérations de l'industrie) la machine presque oubliée de Savery est le moteur le plus avantageux. Il est le moins coûteux d'achat primitif, le moins sujet aux accidens et aux détériorations, le plus facile à diriger.

Nous ajouterons quelques mots sur l'effet comparatif des trois machines.

Il est à remarquer que dans toutes les trois le réchauffement de l'eau a été de quatre degrés, bien que la

machine de Manoury diffère essentiellement des deux autres.

Cette dernière machine donne un travail mécanique plus que double de celui des machines de Gingembre pour une même dépense. D'après le rapport publié par M. Girard dans le tome XXI des *Annales de Physique et de Chimie*, la machine de Manoury donnait alors 20^dynamies^,202 pour chaque kilogramme de charbon.

Ce résultat dépasse celui que nous avons obtenu, il faut donc qu'à cette époque le réchauffement de l'eau fût au maximum de 2°,8 au lieu de quatre. Cette mesure manque dans le mémoire cité.

Des expériences résumées dans cette note, il résulte :

1° Que la machine de Savery est un moteur précieux qui peut être employé avantageusement dans plusieurs industries.

2° Que son usage doit être borné aux cas où l'on veut élever de l'eau et en changer la température.

3° Que la machine de Manoury est le meilleur modèle à imiter.

Il est à craindre que le forage qui s'exécute à Grenelle ne fasse abandonner la machine de Manoury, et que ce moteur ne soit détruit. Nous émettrons un vœu pour que cette machine, qui est à la fois un monument historique curieux et un bon modèle, soit acquise par l'administration du Conservatoire et conservée dans la collection de cet établissement.

De l'Impression sur Toile ;

Par Thomas Thompson,
Professeur de chimie à l'Université de Glasgow.

L'art d'imprimer sur toile consiste à appliquer une ou plusieurs couleurs sur certaines parties d'une étoffe, de manière à représenter des feuilles, des fleurs, etc. La beauté du travail dépend en partie de l'élégance des modèles, en partie de l'éclat et du contraste des couleurs. Les procédés ne se bornent pas aux étoffes de coton, ils s'appliquent également aux étoffes de lin, de soie et de laine ; mais comme ils sont en général les mêmes, je me contenterai de les étudier sur le coton, parce qu'ils me sont plus familiers.

On s'accorde à dire que cet art prit naissance dans l'Inde, et qu'il y a été connu à une époque très reculée de la nôtre. D'après un passage de Pline qui écrivit probablement son *Histoire naturelle* vers le milieu du premier siècle de l'ère chrétienne, il est évident que l'art d'imprimer sur étoffes était connu et pratiqué de son temps en Égypte, bien qu'il fût encore inconnu en Italie.

« Il existe en Égypte, dit-il, une méthode admirable pour teindre. Des étoffes blanches sont tachées en divers endroits, non pas avec des matières colorantes, mais avec des substances qui ont la propriété de fixer les couleurs. Ces applications ne sont point visibles sur l'étoffe ; mais lorsqu'on vient à la plonger dans une cuve

contenant la teinture bien chaude, on les en retire teintes un instant après. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que bien qu'il n'existe qu'une seule couleur dans la cuve, il apparaît différentes couleurs sur l'étoffe, et on ne peut plus les enlever (1). » Pour tous ceux qui voudront prendre la peine de lire la relation des procédés que je vais donner, il sera évident que c'est bien l'art d'imprimer sur étoffes que Pline a voulu décrire.

Les couleurs que les Indiens appliquent sur le coton sont belles et solides. La variété de leurs dessins et le grand nombre de couleurs qu'ils savent fixer sur l'étoffe donnent à leurs toiles peintes une richesse et une valeur extraordinaires. Mais leurs procédés sont si fastidieux, leurs appareils mécaniques si grossiers, et d'ailleurs on ne peut les employer que dans des endroits où le travail est à si bon marché, qu'il est à peine utile d'en occuper un fabricant.

Il y a un peu plus d'un siècle et demi que cet art a été importé de l'Inde en Europe, et un peu plus d'un siècle qu'on a commencé à le connaître en Angleterre. Les nations d'Europe qui y ont fait le plus de progrès sont la Suisse, la France, particulièrement l'Alsace, quelques parties de l'Allemagne, la Belgique et l'Angleterre.

En Europe, on a en quelque sorte recréé cet art. Grâce à l'application des machines, et aux lumières qui ont été apportées dans la teinture par les rapides progrès de la chimie, les lents procédés des Indiens ont été étonnamment simplifiés, et ils sont remarquables par la ra-

---

(1) *Plinii Hist. nat.*, lib. XXXV, c. II.

pidité avec laquelle on les exécute, et par la beauté, la riété et la solidité des couleurs qu'ils fournissent.

Je me propose dans ce mémoire de donner une esquisse des divers procédés d'impression sur étoffes tels qu'ils sont actuellement en pratique chez les meilleurs fabricans de toiles peintes du Lancashire et dans le voisinage de Glasgow (1).

Opérations préliminaires.

L'étoffe de coton après avoir été passée à l'eau est soumise à plusieurs opérations préliminaires avant d'être propre à recevoir l'impression. Il suffira de les citer en passant. Ce sont le flambage et le blanchissage. Le flambage a pour but de faire disparaître le duvet du coton qui hérisse la surface de l'étoffe. On y parvient en la faisant passer rapidement sur un cylindre de fer porté au rouge : tous les poils du coton se brûlent sans que le tissu soit altéré. Depuis quelques années, un appareil à gaz de houille très ingénieux a été substitué au fer rouge dans des fabriques de Manchester et de Glasgow.

Le blanchissage du coton se compose de quatre opérations différentes : 1° on fait bouillir le tissu avec de la chaux et de l'eau, ensuite on le lave parfaitement ; 2° on le fait tremper quelques heures dans une dissolution de

---

(1) C'est à l'obligeance de mon ami M. Walter Crum, fabricant de toiles peintes dans les environs de Glasgow, que je dois tout ce que je sais de cet art. Il m'a expliqué ses procédés sans mystère ni réserve, et avec une libéralité dont je lui ai une profonde reconnaissance.

chlorure de chaux, puis on le rince; 3° on le fait bouillir dans une solution de potasse caustique. Après la suppression de l'impôt sur le sel commun, le carbonate de soude et par suite la soude caustique sont devenus si bon marché, qu'il a remplacé graduellement la potasse (1).

4° L'étoffe étant maintenant presque blanchie, elle n'a besoin, pour que l'opération soit complète, que d'être trempée dans de l'eau tenant en dissolution environ quatre pour cent d'acide sulfurique.

Le blanchîment du tissu de coton demande, compte moyen, environ deux jours; mais lorsqu'il arrive une occasion de se presser davantage, il n'est pas rare de terminer le blanchîment et le calandrage en vingt-quatre heures.

Impression.

Il y a deux procédés d'impression. L'impression en planches et l'impression au cylindre. On a pratiqué le premier depuis un temps immémorial; le second est une invention moderne qui date probablement de l'introduction de l'art d'imprimer dans la Grande-Bretagne.

La *planche* est une pièce de bois de sycomore (ou plus communément de sapin sur laquelle est collé un morceau de sycomore). Sur cette pièce est taillé le mo-

---

(1) Les blanchisseurs emploient généralement maintenant des sels de soude impurs. Car puisque 100 livres de carbonate de soude cristallisé renferment 62 $\frac{1}{2}$ parties d'eau, les frais de transport sont plus que doublés, et quoique la forme indique jusqu'à un certain point la pureté de ce sel, tous les blanchisseurs savent estimer la valeur de ce produit plus sec.

dèle. Les parties qui doivent s'imprimer sont en relief, exactement comme cela se pratique dans la gravure sur bois. Si le modèle est trop compliqué et que les traits soient trop déliés pour être taillés sur du bois, on les obtient au moyen de petites pièces de cuivre laminées en rubans étroits et d'une épaisseur convenable. On les fixe avec adresse dans le bois, et on remplit les intervalles avec du feutre. La préparation de ces planches exige beaucoup de patience et d'adresse; aussi les fabricans sont-ils dans la nécessité de prendre pour ce travail exprès beaucoup d'ouvriers à des gages élevés.

Le *cylindre* est un cylindre de cuivre qui porte environ [illegible]s pieds de longueur et quatre ou cinq pouces de diamètre, et sur lequel sont gravés les dessins à imprimer. Ce cylindre est disposé pour tourner et se presser contre l'étoffe en emportant avec lui les mordans ou les couleurs à fixer sur la pièce. A l'aide de cette ingénieuse invention, deux et même trois couleurs sont appliquées à la fois, et l'impression dure sans interruption pendant toute la longueur de la pièce d'étoffe ou d'un nombre quelconque de pièces attachées bout à bout.

Il y a un autre procédé qui est à peu près le même que celui de la planche de cuivre. Le dessin se grave sur une planche de cuivre d'un mètre carré de surface ou plus. On y étend la couleur ou le mordant, puis on la retire. Dans ce mouvement, elle est essuyée par une lame d'acier élastique appelée le *docteur* (*doctor*) qui enlève toute la couleur à l'exception de celle qui remplit la gravure. Venant à être pressée contre l'étoffe, la planche y dépose soit le mordant soit la couleur.

Que l'impression se fasse au cylindre, à la planche

de bois ou à la planche de cuivre, le traitement des étoffes est à peu près le même.

Le plus ordinairement, le procédé d'impression est employé pour fixer les mordans sur l'étoffe que l'on teint ensuite à la manière ordinaire. Il n'y a que les parties qui ont été imprégnées du mordant qui retiennent la couleur, tandis que les autres restent blanches. Quelquefois on applique des acides ou d'autres substances sur des étoffes déjà teintes afin d'enlever la couleur de certaines parties qui doivent rester blanches ou recevoir d'autres couleurs. Dans certains cas, on applique des substances sur l'étoffe avant de la plonger dans la cuve à l'indigo afin d'empêcher le bleu de se fixer sur les endroits qui ont été mouillés de ces substances. Ces dernières se nomment *réserves* (*resist pastes*).

Il est très ordinaire d'appliquer en même temps les mordans et les matières colorantes.

Nous devons donner une idée des diverses matières qu'on applique ainsi avant de passer au détail des procédés.

I. *Mordans*.

Les teinturiers donnent le nom de *mordant* à certaines substances dont on imprègne l'étoffe avant de la teindre, et sans laquelle la couleur ne se fixerait pas et disparaîtrait au lavage ou à l'exposition à la lumière. Ce nom a été donné par les teinturiers français (du mot latin *mordere*, mordre), d'après une opinion accréditée chez eux que l'action des mordans était mécanique en ce qu'ils étaient d'une nature corrosive ou mordante, et servaient simplement à ouvrir les pores de l'étoffe dans

lesquels la matière colorante pouvait ensuite s'introduire. On sait maintenant que leur action est chimique ; ils ont pour la matière de l'étoffe une affinité qui est la cause de leur adhérence ; tandis que de son côté la matière colorante se fixe au mordant par l'affinité qu'elle a pour ce dernier.

Les mordans ordinairement en usage chez les fabricans de toiles peintes sont les trois suivans :

1. *L'alumine* ou le mordant d'alun. On le prépare en dissolvant de l'alun dans l'eau et ajoutant de l'acétate de chaux à la solution. La liqueur a une densité de 1,08 et renferme autant d'alun indécomposé qu'elle peut en contenir en dissolution. Dans quelques cas particuliers, les fabricans forment un mordant en mêlant trois parties d'acétate de plomb avec quatre d'alun. Ce mordant est un mélange d'acétate d'alumine et d'alun : car le tiers environ de l'alun employé n'est pas décomposé.

Lorsque l'étoffe est imprégnée de ce mordant, l'affinité entre eux est si grande que l'acétate d'alumine, et même une portion de l'alun, sont décomposés, et les particules d'alumine adhèrent aux fils de l'étoffe avec tant de ténacité que le lavage ne peut les en séparer.

Afin de déterminer la quantité d'alumine fixée sur l'étoffe par le procédé d'alunage, je pris une certaine quantité d'étoffe de coton qui devait être teinte en rouge de Turquie ; 1000 grains, après avoir été brûlés et les cendres mises de côté et soumises à une analyse chimique, se trouvèrent contenir 0,4 grains d'alumine. 1000 grains de la même étoffe, après avoir été teints en rouge de Turquie et ensuite imprégnés du mordant d'alun,

furent traités de la même manière. L'alumine obtenue s'éleva à 8 grains.

1000 grains de la même étoffe ont été teints en la nuance la plus pâle de rouge de Turquie que l'on emploie ordinairement. Les cendres, après la combustion, renfermaient 0,8 grains d'alumine. Soustrayant 0,4 grains appartenant aux fibres du coton, il reste 0,4 grains pour la quantité d'alumine fixée pendant l'alunage.

Si faible que soit cette quantité, elle a été cependant nécessaire pour la fixation de la couleur, car en essayant de teindre avec de la garance sans aluner, le lavage à l'eau a enlevé la couleur.

Si l'étoffe à teindre en rouge doit être entièrement imprégnée de ce mordant, on ne l'épaissit point. S'il doit être seulement appliqué en quelques endroits au moyen de la planche ou du cylindre, on l'épaissit avec de la fleur de farine, de l'amidon torréfié ou de la gomme du Sénégal, suivant le genre de l'ouvrage.

2. *Oxide d'étain.* Le chloride d'étain est très employé comme mordant. On le mêle préalablement avec la matière colorante, et on les applique à la fois. On donne ordinairement à ces applications le nom de couleurs chimiques (*chemical colours*) (1). On fait sécher le mélange sur l'étoffe qui est alors simplement lavée à

---

(1) C'est une erreur généralement répandue relativement aux couleurs chimiques que leur fugacité tient à leur mode d'application. Elle provient de ce qu'elles sont formées de matières qui peuvent changer et sur lesquelles on agit plus facilement que sur les couleurs garancées. La lumière et le savon agissent également sur les étoffes teintes avec le rouge de Brésil.

l'eau. Lorsque les couleurs sont appliquées de cette manière, elles sont facilement altérées par le savon, la lumière, etc. De là vient qu'en langage ordinaire le mot de couleur chimique est synonyme de couleur fugace. Les couleurs obtenues par ce procédé sont le rouge de bois de Brésil, de bois de pêcher et de cochenille, le pourpre de campêche et le jaune de graines de Perse.

Le chloride d'étain est très employé dans un autre procédé vulgaire de l'impression sur toiles peintes, et connu dans les arts sous le nom d'*impression à la vapeur* (*steam colours*). Il est décomposé et converti en stannate de potasse. La pièce d'étoffe est plongée tout entière dans le liquide renfermant le stannate de potasse, puis séchée. Le peroxide d'étain est alors déposé sur l'étoffe en plongeant la pièce dans une solution de sel ammoniac ou de sulfate de magnésie ; mais le plus ordinairement dans une solution très faible d'acide sulfurique. On imprime alors sur l'étoffe les diverses matières colorantes préalablement épaissies avec de l'amidon, puis on soumet le tout à l'action de la vapeur. A la faveur de l'humidité et de la chaleur réunies, une combinaison se forme entre la matière colorante et l'oxide qui est ainsi rendu insoluble.

3. *Peroxide de fer*. Cet oxide métallique est très en usage comme mordant. Il s'emploie à l'état d'acétate de protoxide de fer, que l'on forme en dissolvant du fer dans de l'acide pyroligneux. Peu de jours après avoir été appliqué sur l'étoffe, surtout si on l'expose à une atmosphère humide, il perd son acide et le fer passe à l'état de peroxide.

L'acétate de fer, d'une densité de 1,05, donne du noir avec la garance. On obtient différens tons de pourpre en ajoutant des quantités différentes de mordant et de matières tinctoriales. On obtient de la même manière différentes nuances de rouge, depuis le brun jusqu'au rose, en substituant au fer le mordant d'alun à divers degrés de force. La couleur *chocolat* se donne en mêlant le mordant d'alun et celui de fer, et teignant ensuite avec la garance.

L'indigo, l'oxide de manganèse, le cachou, etc., sont des couleurs immédiates, et par conséquent ne demandent pas de mordant.

II. *Des rongeurs.*

La plupart des couleurs se fixent sur les étoffes avec des mordans; ou si ce sont des oxides métalliques, ils ne conservent leur affinité pour l'étoffe qu'à un certain degré d'oxidation (1). Ainsi l'on fixe la garance par l'alumine, et la cochenille par l'oxide d'étain. Le manganèse n'adhère à l'étoffe qu'à l'état de sesquioxide, et l'eau l'enlève au moment où il est converti en protoxide. C'est pour cela que lorsque les imprimeurs veulent enlever

(1) Presque toutes les matières que l'on peut appliquer sur une étoffe à l'état de solution, et qui deviennent après insolubles dans l'eau, soit par précipitation, soit par décomposition spontanée, se fixent à l'étoffe lorsqu'on la lave. C'est pourquoi l'eau n'enlève point le protoxide de manganèse; et le chloride d'étain considéré, suivant les conclusions de ce paragraphe, comme un moyen d'éloigner le sesquioxide ou le peroxide de manganèse, leur enlève non seulement leur oxigène, mais les convertit même en un chloride soluble.

une couleur, ils emploient une matière qui dissolve le mordant ou qui désoxide l'oxide ou la matière colorante s'il n'y a point de mordant. Les *rongeurs* sont ou des acides ou des substances qui ont une grande affinité pour l'oxigène; les premiers servent à dissoudre les mordans, les seconds à désoxider les oxides. Les principaux sont les suivans.

1. *Acide citrique.* On l'emploie beaucoup pour dissoudre l'alumine et le peroxide de fer, et prévenir ainsi la formation de couleurs sur certaines parties de l'étoffe. On l'obtient en évaporant le jus de citrons et l'épaississant avec de la gomme du Sénégal pour le cylindre, et de la gomme et de la terre de pipe pour la planche. On y ajoute parfois du bisulfate de potasse ou de l'acide sulfurique.

Quelquefois on imprime sur l'étoffe blanche avec de l'acide citrique, puis on applique un mordant de fer ou d'alumine légèrement épaissi. On sèche de suite pour éviter que les dessins acides ne s'étendent. D'autres fois, on applique le mordant en premier et les acides par dessus.

Dans les deux cas, on fait passer après les pièces dans de l'eau bouillante qui contient de la bouse de vache; on les lave bien avant de les sécher. Cette opération enlève le mordant de toutes les parties où l'acide avait été appliqué, et par conséquent elles restent blanches après la mise en teinture de l'étoffe.

2. *Acide tartrique.* Épaissi avec de la gomme on l'applique à la planche ou au cylindre sur l'étoffe teinte préalablement en rouge de Turquie. On le passe dans une dissolution de chlorure de chaux. L'acide dégage le

chlore qui détruit instantanément la couleur des parties où l'acide a été appliqué, tandis que toutes les autres parties de l'étoffe conservent leur couleur rouge. Si de l'oxide de plomb est déposé sur l'étoffe en même temps que l'acide, et qu'après l'avoir fait passer dans une dissolution aqueuse de chlorure de chaux on la trempe dans une solution aqueuse de bichromate de potasse, les parties qui seraient restées blanches se changent en un beau jaune. Ce beau procédé ne s'applique pas seulement au rouge de Turquie.

3. *Le protochlorure de fer* s'emploie pour ronger le brun de manganèse et substituer l'orangé. Il opère en privant le manganèse d'oxigène et le rendant ainsi soluble (le manganèse devient soluble par sa conversion en chloride de manganèse), tandis que le protochloride de fer en passant à l'état de perchloride dépose sur l'étoffe du peroxide de fer qui produit la couleur chamois ou orange de cet oxide.

Le sulfate de fer a diverses applications. Il désoxide l'indigo dans la cuve à indigo, et le rend soluble dans l'eau de chaux. Il produit les couleurs d'or, orange, etc., et donne avec le bois de campêche un beau noir chimique.

4. Le protochlorure d'étain, lorsqu'on l'applique sur une étoffe teinte en brun par le sesquioxide de manganèse, le désoxide immédiatement, ronge la couleur et blanchit la place. Si on le mêle avec du bois de Brésil ou de la cochenille, il ronge le manganèse, mais laisse une couleur rose d'œillet. Mêlé à du campêche, il laisse du pourpre; avec le bleu de Prusse, il donne du bleu.

Pour produire du jaune sur du brun de manganèse,

on mêle du chlorure d'étain avec du sulfate de plomb ; on applique ce mélange épaissi avec de l'amidon grillé, sur le brun de manganèse. Aussitôt qu'il est sec, le manganèse étant réduit à l'état de chlorure, peut être enlevé par le lavage ; mais le sulfate de plomb adhère à l'étoffe en vertu d'une affinité qui existe entre eux. L'étoffe étant alors chaulée, puis passée dans une solution de bichromate de potasse, les parties qui contiennent l'oxide de plomb se teignent en beau jaune.

Le chlorure d'étain peut aussi enlever le peroxide de fer en le réduisant en chlorure, comme le sesquioxide de manganèse. Dans ce but, on l'applique quelquefois sur une couleur foncée composée de peroxide de fer et de jaune de quercitron. Le protochlorure de fer se forme et est enlevé par le lavage, tandis que l'oxide d'étain qui reste constitue un mordant pour le quercitron. De cette manière, les parties où l'étain a été appliqué deviennent jaunes.

On emploie aussi parfois le protochlorure d'étain pour ronger la couleur orange qui consiste en bichromate de plomb. Dans cette action, l'acide chrômique est réduit en protoxide de chrôme. Mais comme l'oxide vert de chrôme reste fixé, les parties rongées ne sont pas d'un beau blanc ; mais cet inconvénient est léger pour les couleurs bleu et pourpre que l'on substitue à l'orangé en mêlant l'étain avec du bleu de Prusse ou de campêche.

Lorsqu'on décompose le protochlorure d'étain par du carbonate de soude, on obtient du protoxide d'étain. On l'emploie conjointement avec de la potasse pour rendre l'indigo soluble. Le protoxide désoxide l'indigo, et

la potasse dissout la base jaune. On l'applique alors sur l'étoffe par un procédé qu'on expliquera plus tard.

III. *Réserves*.

Ce sont des substances qui ont la propriété de rendre la couleur bleue à l'indigo dissous, et de prévenir ainsi sa fixation sur des parties où l'on a appliqué des réserves. Toute substance qui a la propriété de céder son oxigène remplit parfaitement cet objet. Le *sulfate de cuivre*, ou tout autre sel contenant de l'oxide noir de cuivre, lorsqu'on le met dans la cuve à l'indigo, le ravive instantanément en lui donnant de l'oxigène. L'oxide noir de cuivre hydraté produit le même effet aussi bien que le sesquioxide et le deutoxide de manganèse.

La cuve à l'indigo d'un fabricant de toiles peintes est un vase de très grande dimension, rempli d'eau, dans lequel on met de l'indigo, du fulfate de fer et un excès de chaux. La chaux décompose le sulfate de fer, et le protoxide de ce métal se trouvant en contact avec l'indigo au fond de la cuve lui enlève un atome d'oxigène et lui donne ainsi la faculté de se combiner avec la chaux ; il se forme un composé qui se dissout dans l'eau et la colore en jaune. Au contact de l'air, l'indigo de cette dissolution se ravive, prend sa couleur bleue et perd sa solubilité. De là provient l'écume bleue qui recouvre sa surface; mais cette écume sert en quelque sorte à protéger le reste de la cuve. L'étoffe qu'on y plonge en sort jaune; mais en étant exposé à l'air, l'indigo absorbe l'oxigène graduellement et devient bleu. Le mélange du bleu et du jaune produit sur l'étoffe une couleur verte

qui passe lentement au bleu. Mais si avant de plonger la pièce dans la cuve, on a appliqué en quelques endroits une substance qui ait la propriété de céder de l'oxigène à l'indigo, tout l'indigo qui sera absorbé par ces surfaces sera revivifié avant de venir en contact avec l'étoffe, et dans cet état, ne pouvant se combiner chimiquement avec elle, il s'enlève facilement par le lavage. C'est pour cela que les parties qui recouvrent les *réserves* restent blanches.

Les réserves principalement en usage chez les fabricans d'indiennes sont les suivantes :

1. *Réserve pour le bleu.* Elle est formée d'un mélange de sulfate et d'acétate de cuivre. On épaissit la solution avec de la gomme et de la terre de pipe pour l'application à la planche, et avec de la farine pour le cylindre. Après la mise en teinture, on passe la pièce dans de l'acide sulfurique faible pour enlever l'oxide de cuivre qui s'est précipité dessus.

2. *Les réserves douces* (*mild-pastes*) sont un mélange de sulfate de zinc, de gomme et de terre de pipe. On l'emploie avec des couleurs que le cuivre altérerait ou qui seraient détruites par l'immersion dans l'acide sulfurique. Il résiste pour un bleu pâle, et il n'est pas nécessaire d'enlever l'oxide de zinc par un acide comme lorsque l'on a employé le cuivre.

Le sulfate de zinc, aussi bien que tous les autres sels métalliques et tous les acides, précipite l'indigo de sa solution dans la chaux. Il ne revivifie pas l'indigo comme les sels de cuivre; mais lorsque la base de l'indigo est précipitée par le sel, elle ne se fixe pas aussi promptement que lorsqu'elle est à l'état de solution. L'oxide de zinc

avec la gomme et la terre de pipe agit mécaniquement en la tenant à distance.

3. *Réserve pour le rouge*. Elle est formée du mordant d'alun déjà décrit, mêlé avec de l'acétate de cuivre, de la gomme et de la terre de pipe. Elle résiste à un bleu pâle, et l'alumine reste sur les parties blanches de l'étoffe qui doivent être ensuite teintes en rouge avec de la garance, ou en jaune avec l'écorce de quercitron.

4. On donne le nom de *réserves neutres* à un composé de jus de citron, de sulfate de cuivre, de gomme et de terre de pipe. Cette réserve résiste à une courte immersion dans la cuve au bleu; et le jus de citron lui donne la propriété de rester blanche lorsque la pièce est teinte en garance, même lorsque la réserve rouge précédente est appliquée dessus. L'acide empêche aussi la chaux de la cuve au bleu de précipiter le cuivre sur l'étoffe, ce qui serait cause que des parties prendraient une teinte brune foncée lorsqu'on la plongerait dans la cuve à la garance.

5. *La réserve pour le jaune de chrôme* est un mélange d'un sel de cuivre pour résister à la cuve au bleu et d'un sel de plomb, pour produire du jaune avec du bichromate de potasse, après avoir été plongé dans la cuve au bleu.

Les observations précédentes étaient nécessaires pour donner au lecteur une idée des divers procédés suivis par les fabricans de toiles peintes et de la théorie qui les dirige. Je vais dire maintenant comment on obtient différentes couleurs. La plus simple et la plus intelligible méthode me paraît être de mettre sous les yeux des échantillons de coton imprimé, en même temps que je

leur la description du procédé qui a fourni leurs couleurs (1). Nous passerons des plus simples aux plus composées.

1. *Rouge de garance.* On fait une pâte du mordant d'alun décrit ci-dessus, et on l'applique au cylindre; après avoir été desséchée et exposée dans une étuve jusqu'à ce que l'alumine ait eu le temps d'abandonner l'acide auquel elle était combinée et de se fixer sur l'étoffe, on la fait passer dans un mélange chaud de bouse de vache et d'eau. On lave ensuite à l'eau froide, et on l'agite une seconde fois dans le même mélange chaud. Après l'avoir ainsi privée de toute matière soluble ou non fixée, on teint la pièce en garance. Ce procédé consiste à l'exposer à l'action de la garance en suspension dans l'eau. Par suite du peu de solubilité de la matière colorante de cette racine, et de la difficulté de l'appliquer également sur toutes les parties de l'étoffe, le procédé demande à être conduit lentement et la chaleur à n'être élevée que très graduellement. Comme la garance abandonne en premier lieu la plus pure portion de sa matière colorante, le degré de chaleur doit varier suivant la beauté de la couleur que l'on veut obtenir.

Après la mise en teinture, les parties de l'étoffe que l'on destine à rester blanches sont toujours plus ou moins colorées par la garance, et on a beaucoup de peine à les ramener au blanc pur. Suivant les circonstances, on a recours à l'ébullition avec du son ou du savon, l'exposition à la lumière sur le pré, le blanchi-

---

(1) L'original présente en effet des échantillons intercalés dans le texte; mais nous ne pouvons les reproduire que verbalement.

ment avec le chlorite de chaux ou d'autres substances qui ont la propriété de dissoudre ou de détruire cette matière colorante ; on multiplie aussi les lavages à l'eau froide. Plusieurs de ces opérations ont pour effet additionnel d'aviver le rouge en enlevant la matière brunâtre qui se combine toujours avec l'alumine en même temps qu'avec la matière colorante rouge.

2. *Pourpre de garance.* Le mordant de fer épaissi par le même moyen que celui d'alun, s'applique semblablement. On expose l'étoffe à l'air pendant quelques jours, et le fer s'y fixe à mesure qu'il se peroxide. Alors on nettoie et lave la pièce comme il a été dit dans le dernier procédé, on la teint en garance, et on la nettoie comme l'étoffe teinte en rouge dont on vient de parler. Le foncé du pourpre dépend de la force du mordant de fer. Si sa densité s'élève à 1,04, on a du noir.

Le noir et le pourpre s'impriment ensemble au cylindre avec deux rouleaux de cuivre, et le pourpre s'applique ensuite à la planche.

3. *Rose de cochenille.* On applique un mordant d'alun dans les parties destinées à être en couleur. On nettoie ensuite et teint en cochenille de même que lorsqu'on veut teindre en garance. La cochenille ne colore pas le fond comme la garance, et pour cela elle ne demande pas les mêmes opérations pour le blanchissage du fond, et d'ailleurs elle n'a pas assez de solidité pour les supporter.

4. *Noir de campêche.* Le même mordant d'alun qui donne du rouge avec de la garance, donne du noir lorsqu'on le teint avec du campêche. Le mordant de fer a la même propriété, mais la couleur est brunâtre et moins

agréable. Il suffit pour rendre sa blancheur au fond légèrement coloré par le campêche, de plonger la pièce dans de l'eau de son bouillante.

5. *Bleu de Prusse.* On applique le mordant de fer et passe la pièce à l'eau comme il a été déjà dit. On le convertit en bleu de Prusse de différentes teintes en le plongeant dans une dissolution faible de prussiate de potasse mêlée d'acide sulfurique faible. On a maintenant un procédé meilleur : nous l'expliquerons en parlant des couleurs à la vapeur.

6. *Chamois de fer.* Cette couleur agréable est simplement du peroxide de fer. On imprime un mélange de sulfate de fer et d'acétate de plomb qui constitue dans le fait du sulfate et de l'acétate de fer tout ensemble. Après une longue exposition à l'air pour produire sur l'étoffe un dépôt aussi abondant que possible, on précipite le fer plus complétement en plongeant la pièce dans un lait de chaux ou dans un mélange de potasse caustique et de chaux. Une portion d'oxide noir est ainsi précipitée en même temps que le rouge, et s'oxide promptement dans l'eau fraîche et à l'air où on l'expose après.

7. *Bronze de manganèse.* On imprime au rouleau avec une solution de sulfate de manganèse. Lorsque la pièce est sèche, on la passe dans un alcali fortement caustique, et on la laisse tomber dans une cuve contenant du chlorure de chaux. Celui-ci convertit le manganèse en sesquioxide qui a une grande affinité pour le coton.

8. *Bleu de Chine.* Il y a diverses manières de fixer l'indigo sur le coton. Il se désoxide en le chauffant avec de l'orpiment et de la potasse caustique. Si l'on ne dissout pas dans la solution de la gomme du Sénégal ou de

l'amidon grillé, on a ce qu'on appelle du bleu de pinceau. On peut l'appliquer au rouleau sur l'étoffe ou avec une planche d'une taille d'un genre particulier. Appliqué par l'un ou l'autre de ces procédés, l'indigo reprend bientôt sa couleur bleue, et n'étant plus soluble, il reste sur l'étoffe tandis que l'eau entraîne les substances qui lui étaient mélangées.

Un autre procédé consiste à mêler l'indigo bleu avec de l'orpiment dans une solution de sulfate de fer, et à le désoxider après son application sur l'étoffe par des immersions alternatives dans la chaux et dans le sulfate de fer. On sait que l'indigo désoxidé ou à l'état blanc est soluble dans les alcalis et y forme une solution jaune. Cette solution dépose son indigo désoxidé sur l'étoffe par simple contact. De cette manière, l'indigo qui est d'abord libre sur les fibres, et que l'eau enlevêrait facilement, se combine lentement avec ces fibres et se fixe ainsi sur l'étoffe. Pendant cette action une grande quantité de fer se trouve adhérente à l'étoffe, et il faut une action soutenue de l'acide sulfurique pour l'emporter.

Un troisième procédé consiste à dissoudre de l'indigo en poudre dans une solution chaude de potasse et de stannate de potasse, ou à le faire bouillir dans de la potasse ou de la soude avec de l'étain métallique. L'acide muriatique le précipite alors à l'état blanc. Après avoir épaissi le précipité et l'avoir mêlé avec du chlorure d'étain récent, on l'applique sur l'étoffe. Lorsqu'elle est sèche, on plonge la pièce dans une solution de carbonate de soude. L'indigo devient jaune en se combinant avec la soude, et dans cet état de solubilité se fixe su

l'étoffe d'une manière permanente. Il devient enfin bleu en absorbant l'oxigène de l'air.

11. *Brun de cachou*. On se procure cette importante matière colorante, connue autrefois sous le nom de *terra japonica*, en faisant bouillir le cœur du bois brun de l'*acacia catechu*; on tient les copeaux de ce bois dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que la liqueur évaporée ait acquis une consistance conveuable; après avoir été filtrée, elle ne tarde pas à se coaguler. Il nous vient de Bombay et du Bengale. Il est formé principalement de tannin, et contient aussi un peu d'alumine, qui sert peut-être à fixer la couleur sur l'étoffe.

Le cachou est dissout dans l'acide acétique; on y ajoute une solution de cuivre et de sel ammoniac, puis on applique le tout sur l'étoffe. On la laisse en repos quelques jours; pendant ce temps elle se fonce beaucoup en couleur, puis on l'achève.

12. *Orange de chrôme*. On précipite le bichrômate de plomb sur l'étoffe de coton, en y imprimant une solution de plomb, et plongeant l'étoffe dans une dissolution chaude de chrômate de potasse ou de chaux, contenant un léger excès de base; on l'obtient aussi quelquefois avec le chrômate jaune de plomb, produit au moyen du bichrômate de potasse, en lui enlevant à chaud une portion de son acide dans de l'eau de chaux.

13. *Rongeur pour le blanc sur rouge de garance*. Lorsqu'on applique sur l'étoffe le mordant d'alun déjà décrit, sa base l'alumine s'y fixe, et est prête à se combiner avec toute matière colorante qu'on présente à son action. Une autre manière d'appliquer le même mordant, et de produire avec lui des dessins, consiste à en impré-

gner l'étoffe entière, et à imprimer ensuite la figure avec une substance qui a la propriété de rendre l'alumine soluble dans l'eau. Le lavage auquel on soumet, avant de les teindre, toutes les étoffes imprégnées de mordans, enlève cette partie d'alumine rendue soluble, prive, de la faculté de fixer aucune matière colorante, certaines parties d'étoffe représentant des fleurs, des croix, etc. Si l'on teint l'étoffe par le moyen déjà décrit, ces parties restent blanches, ou du moins deviennent telles après un lavage convenable.

La substance qui se prête le mieux à enlever les mordans d'alun et de peroxide de fer, est l'acide citrique. Les avantages de son emploi sont faciles à saisir. Il ne ronge point l'étoffe, bien que soumis à une haute température. C'est un acide qui s'étend fort peu en le fixant, et ne cherche pas à passer sur des parties du mordant autres que celles avec lesquelles on veut le combiner; et il a sur les autres acides végétaux l'avantage de dissoudre l'alumine ou l'oxide de fer très complètement, de sorte que l'étoffe n'en retient pas la moindre quantité. Si l'on considère avec quelle facilité l'eau enlève cet acide aux citrates insolubles, on serait tenté de croire, au premier abord, qu'il est peu propre à cet usage pour le fabricant de toiles peintes, et cependant, il est préférable à tout autre. Il est probable que l'eau n'a pas autant de tendance à enlever cet acide aux citrates solubles, tels que ceux d'alumine et de fer.

On applique l'acide citrique aussi bien avant qu'après le mordant. Dans ce dernier cas, on l'assiste ordinairement de bisulfate de potasse, ou même d'acide

sulfurique, afin d'économiser le plus coûteux de ces acides.

14. *Garance et bois de campêche.* On imprègne l'étoffe du mordant d'alun et on le ronge pour avoir du blanc par le procédé qui précède. On la teint ensuite en garance par le procédé ordinaire; seulement on mêle à la garance une certaine quantité de bois de campêche. Ce dernier change le rouge de garance en brun.

15. *Couleur mauve de cochenille.* L'étoffe est aussi imprégnée du mordant d'alun, et le blanc s'obtient avec l'acide citrique, par le moyen déjà donné dans un paragraphe précédent. On la teint ensuite en cochenille, qui lui donne une belle couleur mauve.

Nous en sommes redevables à l'Amérique. *Cochenille,* est le nom que l'on donne à un petit insecte qui vit sur le *cactus coccinilifera* et sur trois ou quatre autres espèces de cactus, sur lesquels il reste immobile et dont il tire les sucs pour se nourrir. Il est natif du Mexique; les naturels du pays l'employaient pour teindre en rouge. Lorsque les Espagnols entrèrent dans ce pays, en 1518, il attira leur attention; et, en 1523, la cour d'Espagne en fit importer tout ce qu'on put se procurer. Les écrivains espagnols, qui en ont parlé les premiers, décrivent la cochenille comme un insecte; mais plus tard on l'a considérée comme la semence d'une plante. Cette erreur ne fut entièrement relevée qu'environ vers le milieu du dix-huitième siècle.

On peut extraire le principe colorant rouge de la cochenille, au moyen de l'alcool. Il a une belle couleur pourpre, et peut s'obtenir en petits cristaux. Il fond à 67°,7 C., et lorsqu'on le chauffe, il se décompose sans

donner de l'ammoniaque, d'où nous pouvons conclure qu'il ne contient pas d'azote. Il se dissout rapidement dans l'eau et l'alcool, mais non dans l'éther. Les acides lui donnent une teinte jaune ; c'est pour cela qu'il faut ajouter du bitartrate de potasse lorsqu'on veut teindre en écarlate avec la cochenille seule. Lorsqu'on agite de l'alumine, récemment précipitée, avec une dissolution de cochenille, la matière colorante se combine avec l'alumine, et fournit une belle couleur rouge. Ce qu'on appelle *carmin*, en peinture, est de l'alumine, imprégnée du principe de la cochenille.

16. *Blanc sur fond noir.* Le procédé pour fixer la matière colorante, dans ce cas, est absolument semblable à celui des deux derniers exemples : la seule différence est dans la matière colorante employée. L'étoffe est, en premier lieu, imprégnée de mordant d'alun. Le mordant est ensuite rongé avec l'acide citrique dans les endroits que l'on veut réserver en blanc. On teint ensuite à saturation dans le bois de campêche.

Le campêche est le bois de l'*hematoxylon campeschianum*, qui croît à une prodigieuse hauteur dans la Jamaïque, et sur le rivage occidental de la baie de Campeachy. Il doit son pouvoir colorant à une matière qu'il renferme, à laquelle on a donné le nom d'*hématine*. On fait digérer dans de l'eau chaude des copeaux de bois de campêche, on évapore l'infusion à siccité, dissout le résidu dans l'alcool, rapproche la dissolution en un sirop, et le laisse en repos ; il se dépose alors des cristaux d'hématine. Ce sont des aiguilles disposées en cercles, d'une belle couleur écarlate. L'hématine ne se dissout que fort peu dans l'eau, mais bien dans l'alcool et l'éther. Elle se

combine avec les acides et les bases. Elle a une puissante affinité pour l'alumine, et peut s'unir en même temps à divers oxides métalliques.

17. *Fond gris-violet, avec dessins noirs et blancs.* On se sert de deux gravures. La couleur foncée et les objets blancs s'impriment en une fois, au moyen de deux rouleaux de cuivre sur la même machine. Le blanc est donné par le jus de citrons, dont on a déjà parlé, épaissi avec de la gomme de Sénégal. Après cela, un autre rouleau applique le fond sur toute la pièce avec une solution de fer. Le fer se fixe partout sur l'étoffe, excepté là où l'acide a été appliqué ; le dessin reste blanc dans ces endroits.

18. *Rouge de Turquie et blanc sur Bandanas.* Le nom de bandana a été donné à des mouchoirs de poche de coton imprimés. Les plus beaux et les mieux connus sont les mouchoirs teints en rouge de Turquie, avec des mouchetures blanches, des étoiles ou des croix, telles que l'échantillon les représente.

Ce qu'on appelle rouge de Turquie (*Turkey-red*), a été connu il y a long-temps dans le Levant, et dans différentes parties de la Turquie. Il vint de ce pays en France, et parut à Glasgow, il y a cinquante ans, chez M. Papillon, qui établit un atelier de teinture en rouge de Turquie, conjointement avec M. M'Intosh. Il fit un arrangement avec les directeurs et les agens de manufactures en Écosse, portant que le procédé serait publié par eux au bénéfice du public, au bout d'un certain nombre d'années. Conformément à cela, dans l'année 1803, les directeurs présentèrent au public un compte détaillé des procédés. Le procédé a été suivi de-

puis ce temps à Glasgow, et l'on y a apporté beaucoup de perfectionnemens. Le procédé pour ronger la couleur, comme le représente l'échantillon, a été mis en usage sur une très grande échelle, par M. Henry Monteath et compagnie, à Rutherglen Bridge. Il est probable qu'il a été découvert par plus d'une personne en même temps; je connais au moins trois personnes qui le réclament; mais n'ayant pas le moyen de déterminer la priorité pour aucune d'elles, il vaut mieux, je pense, éviter des détails incertains.

La méthode adoptée pour fixer le rouge de Turquie sur les étoffes est compliquée et fastidieuse. Je donnerai ici une esquisse des diverses opérations, et les expliquerai comme on les comprend.

1. L'étoffe est trempée dans une lessive faiblement alcaline, pour enlever l'apprêt du tisserand. On l'appelle, en termes d'art, le *dégorgeage* (*rotteep*). On emploie ordinairement quatre ou cinq livres de potasse caustique pour chaque quintal d'étoffe. La température de la solution est de 55 à 66° C.; on plonge l'étoffe dans le bain pendant 24 heures, après quoi elle est bien lavée.

2. On dissout de sept à dix livres de carbonate de soude dans une quantité suffisante d'eau pour que l'étoffe (toujours supposée peser cent livres), puisse en être baignée. On la fait bouillir pendant quelque temps.

3. C'est de l'exécution de ce troisième procédé, plus que de tout autre, que dépend la beauté de la couleur. Sans lui on ne peut mettre en teinture une étoffe récente. Mais s'il s'agit de teindre une vieille étoffe de coton, qui a été souvent lavée, une chemise, par exemple, on peut omettre cette opération complétement.

On compose un liquide des ingrédiens suivans :

1 gallon d'huile de gallipoli,

1 ½ gallon d'excrémens mous de brebis,

4 gallons d'une solution de carbonate de soude, d'une densité de 1,06.

1 gallon d'une solution de potasse perlasse, d'une densité de 1,04, mêlé avec une quantité d'eau froide, suffisante pour compléter 22 gallons. La densité de cette liqueur doit être de 1,020 à 1,025.

Cette liqueur est d'un blanc de lait, et est en effet une sorte de savon imparfait. On la met dans un grand vaisseau cylindrique en bois et ouvert, que l'on appelle la cuve. On la tient continuellement en mouvement (pour empêcher qu'elle ne dépose), au moyen d'un levier de bois que met en mouvement une machine. Elle est ensuite portée, par des tuyaux d'étain, dans une sorte de huche, dans laquelle se trouve la machine à fouler (*padding machine*), où l'on plonge l'étoffe tout entière. Plus celle-ci reste long-temps imprégnée de la liqueur, mieux elle prend la teinture. Cette trempe doit durer au moins quinze jours.

La fiente de brebis donne à l'étoffe une couleur verte; on trouve qu'elle aide considérablement le blanchissage auquel on la soumet ensuite. On trouve qu'elle augmente la promptitude du blanchiment, principalement lorsque l'étoffe est exposée sur le pré entre les opérations diverses.

4. Lorsque le temps le permet, l'étoffe, imprégnée du savon imparfait du n° 3, est étendue sur le pré pour se sécher. Lorsque le temps est pluvieux on la sèche dans l'étuve.

5. On imprègne une seconde fois l'étoffe ainsi séchée du liquide oléagineux du n° 3, puis on la sèche de nouveau. On répète une troisième fois ces deux opérations.

6. L'étoffe est trempée dans une solution de potasse perlasse, de la densité de 1,0075 à 1,01, portée à une température de 66° C. On la tord en la sortant de ce liquide, et on la fait sécher de nouveau.

7. On fait un mélange des substances suivantes :

1 gallon d'huile de gallipoli,

3 d° d'une lessive de soude, de la densité de 1,06.

1 d° d'une lessive de potasse caustique, de la densité de 1,04, étendu d'assez d'eau pour que le tout complète 22 gallons. On plonge l'étoffe dans ce liquide, comme on a fait dans celui du n° 3.

On la sèche, par un beau temps, sur le pré; s'il pleut, on la sèche à l'étuve, ainsi imprégnée de cette liqueur.

8. On répète trois fois l'opération du n° 7, et après chaque trempe, l'étoffe est exposée pendant quelques heures sur le pré, puis, finalement, séchée dans l'étuve.

9. L'étoffe est plongée dans un mélange de soude et de perlasse, d'une densité de 1,01 à 1,0125, et à la température de 66° C. On la laisse égoutter pendant quelques heures, puis on la lave bien. On sèche ensuite à l'étuve. Le but de cette opération est d'enlever l'excès d'huile qui pourrait adhérer à l'étoffe. Dans le cas où l'étoffe en retiendrait, on ne pourrait lui faire subir l'opération suivante appelée *gallage* (*galling*).

10. Pour cette opération, on prend de la galle d'Alep, 18 livres, que l'on fait bouillir pendant quatre ou cinq heures dans 25 gallons d'eau, jusqu'à ce que le volume

se réduise à 20 gallons environ. Ce liquide, après avoir été passé, est assez fort pour imprégner 100 livres d'étoffe de la quantité de noix de galle nécessaire. Depuis quelques années, on a substitué le sumac de Sicile à la noix de galle ; 33 livres du premier équivalent à 18 de noix de galle. On emploie quelquefois un mélange de 9 livres de noix de galle et de 16 ½ livres de sumac.

On plonge entièrement l'étoffe dans cette liqueur, chauffée à 44 ou 55° C. Le sumac lui donne une couleur jaune, qui sert à exalter le rouge de garance, en lui donnant plus de vivacité.

11. L'opération qui suit celle-ci est celle de l'alunage. Elle est essentielle, comme on l'a dit déjà, parce que, sans elle, on ne pourrait fixer la matière colorante.

Dans ce pays, les fabricans se servent d'alun ; mais, dans une grande partie du continent, on emploie de l'acétate d'alumine. Pour former la liqueur d'alun des teinturiers en rouge de Turquie, on ajoute, à une solution d'alun, à 1,04 de densité, autant de potasse perlasse, de soude ou de craie qu'il en faut pour précipiter l'alumine de l'alun. On passe l'étoffe dans cette liqueur trouble, et on l'y laisse tremper pendant douze heures, en la tenant à une température de 44 à 55° C. L'étoffe s'imprègne de l'alumine, et celle-ci se combine avec ses fibres.

12. L'étoffe ainsi combinée avec l'alumine est séchée à l'étuve, puis lavée pour enlever la liqueur d'alun en excès.

13. Ces préparations préliminaires étant faites, l'étoffe est prête à recevoir la teinture.

On emploie de 1 à 3 livres de garance réduite en

poudre pour chaque livre d'étoffe. La quantité dépend de la teinte que l'on veut obtenir. On met l'étoffe dans la chaudière pendant que l'eau est froide. On fait bouillir au bout d'une heure, et on maintient l'ébullition pendant deux heures. Pendant tout ce temps l'étoffe est passée à travers la teinture au moyen de la manivelle.

On ajoute 1 gallon de sang de bœuf par 25 livres d'étoffe à mettre en teinture. C'est la quantité qui se teint en une fois dans une chaudière. L'addition de ce sang est indispensable pour obtenir un beau rouge. On a fait beaucoup d'essais pour l'abandonner, mais ils ont été infructueux. Je soupçonne que la matière colorante du sang se fixe sur l'étoffe. Sa belle couleur écarlate fait sans doute valoir celle de la garance.

14. La garance contient deux matières colorantes, une *brune* et une *rouge*. Toutes deux se fixent sur l'étoffe dans l'opération de la teinture en lui donnant une couleur rouge-brun et peut-être désagréable. La couleur brune ne se fixe pas aussi solidement que la rouge. Le but du procédé d'avivage (*clearing process*) est de se défaire de la matière brune. On fait bouillir l'étoffe pendant douze ou quatorze heures dans un mélange de 5 livres de soude, 8 livres de savon et de 16 à 18 gallons du liquide résidu du n° 9, avec une quantité d'eau suffisante. Par cette ébullition la plus grande partie de la matière brune est enlevée, et l'étoffe commence à prendre la belle teinte qui caractérise les étoffes teintes en rouge de Turquie. On ajoute encore à son éclat par le procédé suivant.

15. On prend 5 ou 6 livres de savon, et de 16 à 18 onces de protochlorure d'étain en cristaux; on les dissout

dans l'eau dans une chaudière sphérique dans laquelle on met l'étoffe. On ferme la chaudière avec un couvercle qui s'y ajuste exactement, et l'on conduit l'ébullition sous la pression de deux atmosphères, ou à la température de 139 degrés. Le digesteur est muni d'une soupape de sûreté et d'un petit tuyau conique dont l'ouverture à son extrémité porte environ $\frac{1}{16}$ de pouce de diamètre, et dont il s'échappe un jet constant de vapeur pendant l'opération. On trouve que le sel d'étain exalte la couleur. Sans doute que l'oxide de ce métal se combine avec l'acide gras du savon (qui est fixé à l'étoffe). Ce savon insoluble se combine sans aucun doute avec la matière colorante rouge de la garance, et en altère la teinte.

16. Après toutes ces opérations effectuées, on étend l'étoffe sur le pré, et l'expose au soleil pendant quelques jours, ce qui achève de l'aviver.

Telle est l'esquisse courte, mais exacte des procédés de l'art de teindre en rouge de Turquie tel qu'on le pratique actuellement dans tous les ateliers de teinture de Glasgow.

On a fait jusqu'ici d'inutiles essais pour abréger ces opérations. Il est essentiel que l'étoffe soit imprégnée d'huile ou plutôt de savon. Si l'on omet une ou deux, ou trois immersions, le rouge perd de son éclat relativement. Il est hors de doute que ce savon se combine à l'étoffe, et y reste fixé. La même remarque s'applique au savon ordinaire.

Une étoffe blanchie au chlorure de chaux ne donne pas un bon rouge. Probablement les fibres du coton se combinent avec la chaux, ou plutôt avec le sulfate de chaux qui, en décomposant le savon oléagineux, l'em-

pêche de se combiner à l'étoffe. On réussit parfaitement avec les tissus blanchis par l'ancienne méthode, c'est-à-dire en les faisant bouillir dans une lessive, ou dans du savon, et les exposant ensuite au soleil. Les couleurs sont aussi bonnes avec que sans la noix de galle ; mais on aurait beaucoup de difficulté à imprégner suffisamment l'étoffe de la liqueur d'alunage si l'on ne la faisait passer préalablement dans la solutionu d'alun, surtout si le tissu était tant soit peu graisseux.

Lorsqu'une étoffe a été teinte en entier en rouge de Turquie, on y forme des desseins blancs en rongeant la couleur au moyen d'eau chargée de chlore. On prend quinze pièces d'étoffe teinte en rouge ; on les applique bien à plat l'une sur l'autre, et sur une plaque de plomb de la dimension d'un mouchoir de poche. On place par dessus une autre plaque de plomb, et l'on presse fortement ces deux plaques l'une contre l'autre au moyen de vis, ou, dans des établissemens plus parfaits, sous une presse de Bramah de la puissance de deux cents tonnes environs. La plaque supérieure est entaillée de trous correspondant exactement aux dessins que l'on veut ronger sur l'étoffe. On fait une solution de chlorure de chaux que l'on mêle avec un acide pour dégager le chlore, on la fait couler sur la plaque supérieure, et par un artifice ingénieux on la force à passer par les trous pratiqués dans la plaque. Elle pénètre en effet les quinze pièces d'étoffe en rongeant la couleur, tandis que la violente pression qu'on exerce sur les autres parties qui doivent rester rouges empêche la solution de s'y infiltrer.

Les premières fois que l'on mit ce procédé en pratique, les bords des dessins repercés dans le plomb avaient été

laissés tranchans. Il en résulta que la violence de la pression occasiona la coupure des tissus, de sorte que les dessins ne tardèrent pas à se détacher comme enlevés à l'emporte-pièce. On attribue cela à l'effet corrosif du chlore, tandis que la mauvaise disposition des plaques en était seule la cause. Henry Monteath et compagnie fabriquèrent les premiers ces mouchoirs, ou bandanas, comme on les appelle ; ils y firent une fortune considérable.

Rouge sur rouge, et blanc. C'est un perfectionnement des bandanas primitifs décrits dans le dernier paragraphe. On place les deux nuances de rouge en même temps ; la différence du ton provient de l'alunage, en ce que sur les parties les plus foncées on a fixé plus d'alumine que sur celles qui doivent recevoir le rouge clair. Les dessins blancs s'obtiennent en rongeant la couleur ; ce procédé a été trouvé en France. Il y a dix-huit ans que M. Thomson de Primrose-Hill, près Clitheroe, prit un brevet pour ce procédé ; étant expiré maintenant, il est du domaine public. Il consiste à appliquer de la manière ordinaire une dissolution d'acide tartrique épaissie avec de la gomme sur les parties que l'on veut conserver blanches ; à passer ensuite rapidement l'étoffe dans une solution de chlorure de chaux. L'acide dégage le chlore, et celui-ci ronge la couleur. Afin que les bords des dessins soient bien nets, on passe, immédiatement après, l'étoffe dans l'eau pure pour éviter que les liquides ne s'étendent et ne rongent, plus qu'il ne faut.

20. *Rongeur pour le blanc sur bronze.* On plonge d'abord l'étoffe dans une solution de sulfate ou de chlorure de manganèse ; puis on la fait sécher. On la fait

ensuite passer dans une solution d'alcali fortement caustique, ce qui occasione sur la pièce la précipitation de l'hydrate blanc de protoxide de manganèse. Celui-ci en restant exposé à l'air se fonce graduellement en se convertissant en sesquioxide; et l'on active ce changement par l'emploi du bichrômate de potasse.

Le protochloride d'étain est le meilleur agent pour produire, sur ce fond, des dessins blancs. Au moyen de ce sel on y produit du chlorure de manganèse, que l'eau enlève facilement, tandis que le peroxide d'étain ou prend la place du manganèse, ou bien peut aussi être rendu soluble en employant un acide libre en même temps que la solution d'étain.

21. *Blanc sur bleu.* La cuve au bleu est une solution dans l'eau de chaux, d'indigo désoxidé. Pour l'obtenir, on broie l'indigo en une pâte fine avec de l'eau, et on la mêle avec du sulfate de fer et un excès de chaux. Au bout de quelques heures l'indigo est désoxidé et dissout. On laisse se déposer les nouveaux produits, le peroxide de fer et le sulfate de chaux; la dissolution d'indigo reste colorée en un jaune clair. Lorsque l'on plonge la pièce dans cette dissolution, l'indigo jaune quitte immédiatement la chaux pour se déposer sur les fibres du coton. En exposant ensuite la pièce à l'air, l'indigo y reprend sa couleur bleue en s'oxigénant.

La dissolution d'indigo a une couleur jaune, mais sa surface est toujours bleue. Si elle est très concentrée, elle a la couleur du cuivre; cela provient de l'oxigénation de l'indigo au contact de l'air. Les acides en précipitent de l'indigo blanc; mais les acides métalliques qui cèdent facilement leur oxigène le précipitent à l'état

d'indigo bleu. C'est ce qui arrive avec le sesquioxide et le bioxide de manganèse, les sels de cuivre et son hydrate libre. Les fabricans profitent de ces substances pour obtenir différens effets sur les calicots. On se sert d'oxide de cuivre pour empêcher le bleu de s'attacher à certaines parties de l'étoffe lorsqu'on la passe à la cuve au bleu. A cet effet, on compose une pâte avec une solution d'acétate ou de sulfate de cuivre et de fleur de farine ou de terre de pipe mêlée avec de la gomme arabique; on imprime les dessins avec cette pâte, et lorsqu'elle est sèche sur l'étoffe, on passe celle-ci dans la cuve au bleu. L'indigo se fixe sur les parties où il ne se trouve pas de réserve; tandis que là où il s'en trouve l'indigo est oxigéné par le cuivre, et par conséquent rendu bleu et insoluble avant qu'il puisse atteindre le tissu que couvre la réserve. Il reste un peu de cuivre après le lavage; mais on l'enlève avec de l'acide sulfurique faible.

Je vais maintenant exposer les procédés employés pour appliquer les couleurs chimiques sur le coton.

Le terme de *chimique* paraît avoir désigné dans l'origine certaines couleurs que l'on préparait avec des substances provenant directement du laboratoire du chimiste, pour les distinguer de celles fournies par les matières d'un usage alors plus commun. Ce sont ordinairement des solutions d'étain mêlées avec des décoctions de divers bois de teinture; et comme la lumière agit promptement sur la matière colorante de ces bois, aussi bien que les alcalis et les acides, on a compris sous le nom de *chimiques* des couleurs nécessairement fugaces. Le bleu chimique également (solution de bleu

de Prusse dans l'acide muriatique ou le chloride d'étain), et d'autres applications ordinaires sont de la même classe. Mais la fugacité des couleurs doit être plutôt attribuée à la nature peu stable des matières colorantes, qu'à la manière dont on les applique. Si, par exemple, l'on pouvait obtenir la matière colorante de la garance pure et inaltérée à l'état de solution, il est presque certain que la couleur chimique qu'on formerait avec elle serait une couleur permanente. Un état de solution plus ou moins complet est nécessaire à la fixation des couleurs chimiques sur les tissus.

1. *Noir chimique*. On produit cette couleur de plusieurs manières. Il y a quelques années on faisait une décoction de noix de galle, à laquelle on ajoutait, lorsqu'elle était froide, du nitrate de peroxide de fer préalablement épaissi avec de la fleur de farine. On avait ainsi une pâte de couleur d'ardoise qui, appliquée sur le tissu et exposée à l'air, devenait noire. Maintenant on regarde comme plus avantageux de se servir d'un sel de protoxide de fer, qui, après avoir été appliqué sur l'étoffe, est exposé à l'action de l'air. Le fer s'oxidant, la couleur passe au noir. Dans un air sec, il faut plusieurs jours. Le composé noir est insoluble dans l'eau, et lorsqu'on lave la pièce on n'enlève que le corps qui a servi à épaissir la couleur, et d'autres matières inutiles qui ne se sont pas combinées aux fibres du coton. On obtient aussi un noir chimique en mêlant une décoction de bois de campêche avec un sel de protoxide de fer. Cependant il n'est pas aussi stable que celui de noix de galle.

Voici comment on opère pour avoir sur la même pièce

les dessins à quatre couleurs chimiques, rose-mauve, bleu, vert et orange.

2. *Rose-mauve chimique*. Cette belle couleur s'obtient, soit avec le bois de Brésil, soit avec le bois de pêcher. On fait une décoction de ces bois, que l'on épaissit avec de la gomme arabique, et que l'on mêle ensuite avec du perchlorure d'étain. Le sel précipite la matière colorante à l'état d'une laque qui se redissout dans un excès du sel d'étain. On l'applique dans cet état en solution sur l'étoffe qui la décompose en peu d'heures, et lorsqu'on lave la pièce la laque y reste fixée.

3. *Bleu à la vapeur*. On sait que lorsqu'on fait bouillir dans l'eau de l'acide hydrocyano-ferrique, l'acide hydrocyanique est dégagé, et il se précipite une poudre blanche qui, au contact de l'air, se change en bleu de Prusse. C'est de cette manière que l'on produit ce qu'on appelle le bleu à la vapeur. On dissout dans l'eau du prussiate de potasse cristallisé, et on y mêle de l'acide tartrique. Il se forme un précipité de bitartrate de potasse ou crême de tartre, et le liquide qui reste est en partie de l'acide prussique dissout dans l'eau. Mais il contient aussi du bleu de Prusse blanc, si l'on peut admettre une semblable expression. On épaissit ce liquide avec de la gomme, et on imprime sur l'étoffe.

Quelquefois aussi, l'on dissout la gomme dans du prussiate de potasse en dissolution dans l'eau, et on y ajoute un équivalent d'acide sulfurique.

L'étoffe imprimée doit ensuite être exposée à la vapeur d'eau bouillante, et le bleu avivé (si les autres couleurs le permettent) dans une solution faible de chlorure de chaux ou de bichrômate de potasse. Si l'emploi

de ce procédé était incompatible avec les autres couleurs, il faudrait simplement exposer l'étoffe à l'air pendant un temps considérable au bout duquel le bleu finit par devenir aussi intense que si l'on s'était servi de chlorure de chaux.

4. *Vert à la vapeur.* Cette couleur résulte de la combinaison de la précédente, avec du jaune que l'on obtient avec une décoction de graines de Perse : on la fixe sur l'étoffe avec l'alun. Le précipité donné par la potasse est dissous dans l'eau, et l'on mêle cette dissolution avec une décoction de ces fruits de Perse et d'alun. A froid, ces substances n'ont pas d'action sensible l'une sur l'autre ; mais, lorsqu'on vient à leur appliquer la vapeur après l'impression, l'acide de l'alun se combine à la potasse tandis que l'alumine s'unit à la matière colorante jaune, et se fixe sur le tissu. En même temps l'élévation de température occasione la précipitation du bleu de Prusse blanc qui passe au bleu graduellement au contact de l'air. On sait que le bleu et le jaune en s'unissant donnent du vert.

5. *Orangé d'Annatto.* On dissout l'Annatto dans la potasse ou la soude et imprime sur le tissu. C'est là tout le procédé.

6. *Jaune de chrôme sur du rouge de Turquie.* On l'obtient en modifiant le procédé décrit dans la première partie de cet article. On dissout ensemble dans l'eau du nitrate de plomb et de l'acide tartrique, on épaissit la dissolution avec de la gomme, et on l'imprime sur les parties de l'étoffe teinte en rouge destinées à devenir jaunes. Lorsqu'on passe la pièce dans une dissolution de chlorure de chaux, les endroits où l'acide tartrique a

été appliqué, perdent leur couleur, tandis qu'en même temps l'oxide de plomb se sépare de cet acide et se fixe sur le tissu ; celui-ci après avoir été lavé à l'eau est passé dans une dissolution de bichrômate de potasse qui convertit l'oxide de plomb en chrômate et lui donne une couleur jaune stable et éclatante.

7. *Bleu et noir sur le bleu de Turquie.* On a déjà donné le moyen de ronger la couleur rouge de Turquie sur une étoffe, et de changer en jaune de chrôme les places blanches qu'on y a ainsi produites. Nous allons maintenant tâcher d'expliquer comment on y applique le noir, le bleu et le vert avec lesquels on forme des compositions si agréables sur les toiles peintes.

Pour le noir, on prépare du perchlorure de fer en dissolvant du carbonate de fer dans de l'acide muriatique. On emploie ensuite cette solution pour dissoudre le bleu de prusse, ce qui se fait très bien, pourvu toutefois que le bleu soit réduit en poudre fine. On dilue ensuite la solution, on lui donne une consistance convenable en y mêlant de l'amidon et la tenant pendant quelque temps à la température de 111° C. La pâte ainsi préparée et refroidie est d'un bon emploi. On l'applique ou l'imprime sur le tissu en même temps que le bleu et l'acide qui sert à ménager des parties blanches sur l'étoffe, si l'on désire en avoir. En faisant passer la pièce dans une dissolution de chlorure de chaux, la chaux libre précipite de l'oxide de fer sur le bleu de prusse, qui prend une couleur noire parce qu'il couvre du rouge.

Pour couvrir le calicot d'une couleur bleue éclatante, on dissout le bleu de Prusse dans du perchlorure d'étain que l'on prépare en faisant passer un courant de

chlore gazeux dans une dissolution de protochlorure d'
tain. On étend d'eau la dissolution, on y dissout de l'a
cide tartrique dans la proportion de 4 livres par gallon
et ensuite on l'épaissit avec de l'amidon; on peut alo
s'en servir. Lorsque l'on vient à passer dans la cuve qu
contient une solution de chlorure de chaux, le tissu su
lequel on a appliqué cette pâte, l'oxide d'étain est pré
cipité par l'action de la chaux libre sur le perchlorure
et fixe le bleu sur l'étoffe; en même temps, l'acide tar
trique, en dégageant le chlore du chlorure de chaux
détruit la couleur rouge. C'est pour cela que le bleu
l'aspect que présente du bleu qui a été déposé sur un
fond blanc.

Les dessins que l'on veut obtenir en jaune sur la même
pièce, sont d'abord enlevés en blanc par le procédé déjà
indiqué; on y applique ensuite du jaune des graines de
Perse. Lorsqu'on place sur le bleu cette couleur jaune
elle fournit sur le calicot ce vert remarquable qui ajoute
tant à sa beauté.

8. *Jaune de chrôme sur bleu d'indigo.* On a déjà donné le moyen d'obtenir du blanc sur un bleu foncé. Pour faire une pâte de réserve contre le bleu et laisser en même temps un mordant pour le jaune, on fait une solution de nitrate et d'acétate de plomb, de nitrate et acétate de cuivre, que l'on amène à une consistance suffisante avec de la gomme et de la terre de pipe. Tandis que l'indigo se dépose sur l'étoffe, la chaux qui le tient en dissolution précipite l'oxide de plomb sur les parties du tissu où l'on a appliqué la réserve; on le lave à l'eau, et on le fait passer dans une solution de bichrômate de potasse. Il n'y a que les parties sur lesquelles il

ré de l'oxide de plomb qui deviennent jaunes. La
ir est d'abord terne et sale, ce qui tient à la pré-
d'oxide de cuivre qui s'est déposé en même temps
lui de plomb. Pour enlever le cuivre et exalter le
on plonge la pièce dans une dissolution aqueuse
: muriatique faible.

Jaune et orangé sur bleu. C'est le même procédé
our le dernier cas. Seulement au lieu de passer
: dans une dissolution chaude de bichrômate de
e, on la plonge dans une dissolution de chrômate
te base. 2 atomes d'oxide de plomb, se combinent
atome d'acide chrômique, et donnent ainsi nais-
à la couleur orangée. Si de l'acide nitrique faible
i à la gomme est ensuite imprimé sur ces dessins
e, la moitié de l'oxide de plomb est enlevée, et l'o-
passe immédiatement au jaune.

Jaune de chrôme sur bronze. On mêle du sulfate
mb avec du chlorure d'étain, et on applique ce
ge sur le tissu-bronze. Une double décomposition
e, et il se forme du chlorure de manganèse et du
ide d'étain. Au lavage à l'eau, le chlorure de man-
: est dissout et emporté, mais l'étain reste adhérent
u, et avec lui, le sulfate de plomb. On décompose
e ce sel avec de la chaux, et l'oxide de plomb se
ir l'étoffe, de sorte qu'en la passant au bichrômate
asse, elle devient jaune.

a d'autres substances que le sulfate de plomb que
eut déposer sur les tissus d'une manière semblable.
it par exemple un mélange de chrômate de plomb
et de protochlorure d'étain; il peut se conserver
nt quelques heures sans grand inconvénient; et

l'on produit ainsi du jaune sans qu'il soit besoin d'aucune opération subséquente. On peut aussi employer la laque de bois de Brésil ou de cochenille, pour obtenir la couleur mauve sur le bronze; celle de campêche, pour avoir du pourpre. Mais les impressions ainsi faites ne peuvent se laver sans crainte, même à l'eau froide.

L'oxide rouge de fer se fixe sur le bronze d'une manière permanente en appliquant une dissolution de protochlorure de fer sur les parties qui doivent subir un changement. Au bout d'un petit nombre d'heures, le manganèse et le fer font échange de leurs places, le fer se déposant sur l'étoffe à l'état de peroxide, tandis que le lavage enlève le chlorure de manganèse.

11. *Réserve rouge et chocolat sur bleu pâle.* Si l'on ajoute un peu de vert-de-gris et de savon doux à du mordant d'alun, qu'on l'épaississe avec de la gomme et de la terre de pipe, et qu'on l'applique sur un tissu blanc, on peut plonger la pièce dans la cuve au bleu, sans que l'indigo s'attache à aucune des parties qui ont reçu les impressions. Si l'on passe la pièce à la bouse de vache et à la teinture, à la manière ordinaire, on obtient du rouge sur un fond bleu pâle. Le même mordant, avec une addition d'acétate de fer, donne une couleur chocolat. Voici comment on peut préserver de la teinture le blanc qu'on aurait ménagé sur cette même pièce : on emploie une préparation appelée pâte neutre pour ce genre d'ouvrage; elle préserve le tissu du bleu, du chocolat et du rouge. C'est un mélange de jus de citron et de sulfate de cuivre. Si ce mélange reste pendant plus de quelques jours, une portion de l'oxide de cuivre s'attache avec tant de ténacité au tissu, qu'il n'y a pas de lavage capable de

Cette portion de cuivre en attire une de garance
ration de la teinture, et colore ainsi la partie
tinait à être blanche, en un rouge brun pâle.
échantillon qu'on met sous les yeux du lec-
s le texte anglais, tout ce qui paraît bronze,
mauve, a été primitivement imprimé en blanc;
eurs données par le cachou, les baies de Perse
e de Brésil, sont des applications postérieures.
ésulte du jaune de ces baies appliqué sur le bleu,
é de la même couleur sur le rose-mauve.
npressions en peinture. C'est un genre d'im-
qu'on a récemment employé sur des étoffes qui
as destinées à être lavées; les couleurs sont les
ne celles qu'on emploie pour peindre ou impri-
apiers. Comme elles ont du corps et cachent ce
ouve sous elles, on les emploie sur le noir et
fonds colorés. On obtient ainsi un effet brillant
frais.

(*Thomson's Records gen. of Science*, 1834.)

---

rie mathématique de la Chaleur (1);

PAR S. D. POISSON,
Membre de l'Institut, etc.

rage que je publie aujourd'hui, sous le titre de
mathématique de la chaleur, forme la seconde

---

volume in-4° de plus de cinq cents pages, avec une planche.
chez Bachelier, libraire, quai des Augustins.

de Prusse dans l'acide muriatique ou le chloride d'étain), et d'autres applications ordinaires sont de la même classe. Mais la fugacité des couleurs doit être plutôt attribuée à la nature peu stable des matières colorantes, qu'à la manière dont on les applique. Si, par exemple, l'on pouvait obtenir la matière colorante de la garance pure et inaltérée à l'état de solution, il est presque certain que la couleur chimique qu'on formerait avec elle serait une couleur permanente. Un état de solution plus ou moins complet est nécessaire à la fixation des couleurs chimiques sur les tissus.

1. *Noir chimique*. On produit cette couleur de plusieurs manières. Il y a quelques années on faisait une décoction de noix de galle, à laquelle on ajoutait, lorsqu'elle était froide, du nitrate de peroxide de fer préalablement épaissi avec de la fleur de farine. On avait ainsi une pâte de couleur d'ardoise qui, appliquée sur le tissu et exposée à l'air, devenait noire. Maintenant on regarde comme plus avantageux de se servir d'un sel de protoxide de fer, qui, après avoir été appliqué sur l'étoffe, est exposé à l'action de l'air. Le fer s'oxidant, la couleur passe au noir. Dans un air sec, il faut plusieurs jours. Le composé noir est insoluble dans l'eau, et lorsqu'on lave la pièce on n'enlève que le corps qui a servi à épaissir la couleur, et d'autres matières inutiles qui ne se sont pas combinées aux fibres du coton. On obtient aussi un noir chimique en mêlant une décoction de bois de campêche avec un sel de protoxide de fer. Cependant il n'est pas aussi stable que celui de noix de galle.

Voici comment on opère pour avoir sur la même pièce

« de toute vraisemblance que la température de l'es-
« pace fût partout la même; les variations qu'elle éprouve
« d'un point à un autre, séparés par de très grandes
« distances, peuvent être fort considérables, et elles
« doivent produire des variations correspondantes dans
« la température de la terre, qui s'étendent à des pro-
« fondeurs dépendantes de leurs durées et de leurs am-
« plitudes. Si l'on suppose, par exemple, qu'un bloc de
« pierre soit transporté de l'équateur à notre latitude,
« son refroidissement aura commencé à la surface et se
« sera propagé dans son intérieur; et s'il ne s'est pas
« étendu à la masse entière, parce que le temps du
« transport aura été trop court, ce corps, parvenu dans
« nos climats, présentera le phénomène d'une tempé-
« rature croissante à partir de sa superficie. La terre est
« dans le cas de ce bloc de pierre; c'est un corps qui vient
« d'une région dont la température était plus élevée que
« celle du lieu où il se trouve actuellement; ou, si l'on
« veut, c'est un thermomètre mobile dans l'espace, qui
« n'a pas le temps, à cause de ses grandes dimensions
« et d'après son degré de conductibilité, de prendre,
« dans toute sa masse, les températures des diverses
« régions qu'il traverse. Aujourd'hui la température du
« globe est croissante au dessous de sa superficie; le
« contraire a eu et aura lieu dans d'autres temps; en
« outre, à des époques séparées par de longues suites
« de siècles, cette température a dû être et sera par la
« suite beaucoup plus haute ou beaucoup plus basse
« qu'elle ne l'est maintenant; ce qui empêche que la terre
« soit toujours habitable par l'espèce humaine, et a peut-
« être contribué aux révolutions successives dont sa

« couche extérieure a conservé les traces. Il faut remar-
« quer que les alternatives de la température de l'espace
« sont des causes certaines qui influent sans cesse sur la
« chaleur du globe, du moins près de la surface; tandis
« que la chaleur d'origine de la terre, quelque lente
« qu'elle soit à se dissiper, n'est cependant qu'une cir-
« constance transitoire, dont on ne pourrait démontrer
« l'existence à l'époque actuelle, et à laquelle on ne
« serait forcé de recourir comme hypothèse, que si les
« causes permanentes et nécessaires ne suffisaient pas à
« l'explication des phénomènes. »

Voici maintenant les titres des différens chapitres de l'ouvrage, avec une indication succincte des matières qu'ils contiennent.

Chap. Ier. *Notions préliminaires.*

Après avoir donné la définition de la température et plusieurs autres définitions, on explique comment on a été conduit au principe d'un rayonnement et d'une absorption de chaleur continuels par les molécules de tous les corps. L'échange de chaleur qui en résulte entre les parties matérielles de grandeur insensible, mais comprenant des nombres immenses de molécules, ne doit pas troubler l'égalité de leurs températures, quand elle existe. De cette condition, on conclut que pour chaque partie, le rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant est indépendant de la matière et de la densité, et qu'il ne peut dépendre que de la température. Dans le cas de l'inégalité des températures, on donne l'expression générale de leurs variations pendant chaque

instant, égales et contraires pour deux parties matérielles qui rayonnent l'une vers l'autre. On donne aussi la loi de l'absorption de la chaleur rayonnante dans l'intérieur des corps homogènes.

CHAP. II. *Lois de la chaleur rayonnante.*

Si un corps est placé dans une enceinte vide, fermée de toutes parts, dont la température est supposée invariable et partout la même, on démontre que le résultat de l'échange de chaleur entre un élément de sa surface et un élément de la surface de l'enceinte, est indépendant de la matière de l'enceinte et proportionnel, toutes choses d'ailleurs égales, au cosinus de l'angle que fait la normale au second élément avec la droite qui va d'un élément à l'autre. Des expériences qui n'ont pas encore été faites pourront seules décider si cette loi du *cosinus* convient également aux élémens de la surface du corps, dont la température n'est point invariable comme celle de l'enceinte, et jusque-là on peut douter qu'elle ait lieu pendant que ce corps s'échauffe ou se refroidit. Par la considération du nombre infini de réflexions successives qui ont lieu à la surface de l'enceinte, on démontre aussi qu'en général, le flux de chaleur à travers chaque élément de la surface du corps qu'elle contient est indépendant de la forme, des dimensions et de la matière de cette enceinte; il n'y a d'exception que quand la chaleur, dans la série de réflexions qu'elle éprouve, vient tomber une ou plusieurs fois sur la surface du corps. Il suit de ce théorème qu'un thermomètre placé en quelque point que ce soit de l'espace que l'enceinte termine, marquera finale-

ment la même température, qui sera égale à celle de l'enceinte; mais dans le cas de l'exception, le temps qu'il emploiera à atteindre cette température, sera différent selon le lieu qu'il occupera. L'expression générale du flux de chaleur à travers chaque élément de la surface d'un corps dont la température varie, se compose d'un facteur relatif à l'état de cette surface et à la matière de ce corps, multiplié par la différence de deux fonctions semblables, dont l'une dépend de la température variable du corps, l'autre de la température fixe de l'enceinte, et qui sont les mêmes pour tous les corps; résultat qui s'accorde avec la loi du refroidissement dans le vide, découverte par MM. Dulong et Petit. On suppose ensuite, dans ce second chapitre, que plusieurs corps, dont les températures varient, soient contenus dans l'enceinte vide, dont la température est constante. On parvient alors à une formule générale, qui servira à résoudre tous les problèmes de la *catoptrique* de la chaleur, et dont on indique les principales applications. Quand tous ces corps forment autour de l'un d'eux une enceinte fermée, dont la température variable avec le temps est la même dans toute son étendue, le flux de chaleur à la surface du corps intérieur ne dépend pas seulement de sa température et de celle de l'enceinte, à moins que tous ces corps ne soient formés d'une même matière. Après avoir considéré l'influence de l'air sur le rayonnement dont on avait fait d'abord abstraction, on donne à la fin de ce chapitre une formule qui exprime les variations instantanées de température de deux parties matérielles de grandeur insensible, appartenant à des corps différens, et pour lesquelles l'échange de chaleur a lieu après

ı plusieurs réflexions sur les surfaces d'autres à travers l'air ou un gaz quelconque.

III. *Lois du refroidissement des corps qui ont la même température en tous leurs points.*

dant qu'un corps homogène de petites dimensions ıffe ou se refroidit, sa température variable est la dans tous ses points; mais si le corps se compose sieurs parties, formées de matières différentes et osées, elles peuvent conserver des températures es pendant tout le temps que ces températures va- ainsi qu'on le fait voir dans un autre chapitre. celui-ci on détermine en fonctions du temps la e et la température que l'on suppose communes à es points d'un corps placé seul dans une enceinte ou remplie d'air, et dont la température est inva- . Si l'enceinte renfermait plusieurs corps soumis à nfluence mutuelle, la détermination de leurs tem- ures dépendrait de l'intégration d'un système d'é- ns simultanées, qui ne sont linéaires que dans le s températures ordinaires, mais dans lesquelles on ut plus séparer les variables, quand il s'agit de s températures, et que l'on ne suppose pas le mement proportionnel à leurs différences.

ı corps qui se refroidit étant recouvert d'une couche e, formée d'une matière différente de la sienne, érience a fait voir que la vitesse du refroidissement arvient à son *maximum* que quand l'épaisseur de couche additive, quoique toujours très petite, a ndant atteint une certaine limite; on développe les

conséquences de ce fait important en ce qui concerne l'extension du rayonnement moléculaire, et l'on explique comment elles s'accordent avec l'expression du flux de chaleur, trouvée dans le chapitre précédent.

CHAP. IV. *Mouvement de la chaleur dans l'intérieur des corps solides ou liquides.*

On parvient de deux manières différentes à l'équation générale du mouvement de la chaleur; ces deux méthodes sont à l'abri des difficultés que la commission de l'Institut, qui décerna à Fourier le prix de 1812 (1), avait élevées, néanmoins, contre l'exactitude du principe sur lequel il s'était appuyé. L'équation dont il s'agit convient aux corps homogènes ou hétérogènes, solides ou fluides, en repos ou en mouvement. Il n'était pas nécessaire, comme on a paru le croire, de chercher pour les fluides une équation distincte de celle que j'ai obtenue, il y a déjà long temps, pour les corps hétérogènes. Les variations de température qui ont lieu à chaque instant, et qui proviennent du rayonnement mutuel des molécules voisines, ne dépendent, en effet, que de leurs positions actuelles, et nullement des positions qu'elles auront l'instant d'après, par suite des mouvemens produits par leur action calorifique ou par d'autres causes; c'est ainsi que dans le problème du flux et du reflux, par exemple, on calcule l'attraction de la mer sur chaque point de sa masse, comme si elle était solide

(1) Cette commission était composée de Lagrange, Laplace, Legendre, Haüy et Malus.

et en repos à l'instant que l'on considère, et indépendamment des mouvemens que cette attraction pourra produire.

Quoique le rayonnement intérieur n'ait lieu qu'entre des molécules dont les températures sont extrêmement peu différentes, cependant l'équation du mouvement de la chaleur renferme des termes provenant des carrés de leurs différences, et du même ordre de grandeur que ceux qui résultent de leur première puissance ; en sorte que l'équation exacte diffère, dans le cas d'un corps homogène, de celle qu'on avait donnée jusqu'ici ; et n'est pas, comme celle-ci, indépendante de la conductibilité, quand le corps est parvenu à un état invariable. Cette équation aux différences partielles change de forme, lorsque l'on ne considère pas comme insensible l'étendue du rayonnement intérieur ; elle est alors d'un ordre plus élevé ; ce qui introduit, dans son intégrale, de nouvelles constantes ou fonctions arbitraires. Il résulte de là une difficulté d'analyse dont on donne la solution ; on explique comment on fera disparaître, dans tous les cas, les quantités surabondantes, ainsi qu'on le verra, par un exemple particulier, dans un autre chapitre. On forme, dans celui-ci, l'expression générale du flux de chaleur à travers chaque élément d'une surface tracée dans l'intérieur d'un corps qui s'échauffe ou se refroidit, ou qui est parvenu à un état invariable, et dans lequel l'étendue du rayonnement intérieur est regardée comme insensible. Ce flux provient des échanges de chaleur entre les molécules des deux parties de ce corps, voisines de leur surface de séparation, et dont les températures sont très peu différentes, tandis que le flux extérieur résulte

des échanges entre les molécules voisines de la superficie du corps, et celles d'un milieu environnant ou d'autres corps, qui peuvent avoir des températures très supérieures ou très inférieures; et cependant les grandeurs de ces deux flux, dus à des causes aussi inégales, doivent être du même ordre et comparables entre elles. On fait voir comment on satisfait à cette condition, au moyen d'une quantité résultant du décroissement rapide de température qui a lieu très près de la superficie d'un corps, pendant qu'il s'échauffe ou se refroidit. De cette manière, les flux intérieurs et extérieurs se trouvent liés l'un à l'autre, et la loi de la conductibilité intérieure en fonction de la température, se déduit de celle du rayonnement extérieur, que MM. Dulong et Petit ont trouvée.

Dans un prisme homogène parvenu à un état invariable, dont la surface latérale est supposée imperméable à la chaleur, et dont les deux bases sont entretenues à des températures constantes, le flux de chaleur, à travers chaque section perpendiculaire à sa longueur, est le même dans toute cette dimension. Sa grandeur est proportionnelle à la différence des températures des deux bases, et en raison inverse de la distance qui les sépare. Ce principe est facile à démontrer; ou bien on peut, si l'on veut, le regarder comme évident. Ainsi énoncé, il est indépendant du mode de communication de la chaleur, et a lieu quelle que soit la longueur du prisme; mais c'est à tort qu'on l'a étendu, sans restriction, aux tranches infiniment minces d'un corps, dont la température varie, soit avec le temps, soit d'un point à un autre, et que l'on en a conclu que l'équation du mouvement de la chaleur, déduite de cette extension, est indépendante

d'aucune hypothèse, et comparable, dans sa généralité, aux théorèmes de la statique. Lorsqu'on ne fait aucune supposition sur le mode de communication de la chaleur, ou sur la loi du rayonnement intérieur, le flux de chaleur, à travers chaque face d'une tranche infiniment mince, n'est plus simplement proportionnel à la différence infiniment petite des températures des deux faces, ni en raison inverse de l'épaisseur de la tranche; on en trouvera l'expression exacte dans le chapitre où l'on traite spécialement de la distribution de la chaleur dans une barre prismatique.

Chap. V. *Mouvement de la chaleur à la surface d'un corps de forme quelconque.*

On démontre que les flux de chaleur sont égaux ou le deviennent après un temps très court, aux deux extrémités d'un prisme, qui a pour base un élément de la surface d'un corps et une hauteur un peu plus grande que l'épaisseur de la couche superficielle, dans laquelle la température varie très rapidement. De cette égalité et de l'expression du rayonnement extérieur, donnée par l'observation, on conclut l'équation du mouvement de la chaleur à la surface d'un corps de forme quelconque. L'expression du flux intérieur n'étant point applicable à la surface même, il s'ensuit que la démonstration de cette équation générale, qui consiste à égaler immédiatement cette expression à celle du rayonnement extérieur, est tout à fait illusoire.

Quand un corps est composé de deux parties, de matières différentes, il existe à leur surface de séparation

deux équations du mouvement de la chaleur ; on les démontre de la même manière que l'équation relative à la surface ; elles contiennent une quantité dépendante des matières de ces deux parties, et qui ne peut être déterminée que par l'expérience.

Chap. VI. *Digression sur les intégrales des équations aux différences partielles.*

Par la considération des séries, on démontre que le nombre des constantes arbitraires contenues dans l'intégrale complète d'une équation différentielle, doit toujours être égal à celui qui marque l'ordre de cette équation ; on prouve par le même moyen que dans l'intégrale d'une équation aux différences partielles, le nombre des fonctions arbitraires peut être moindre, et changer selon que l'on développe l'intégrale en série, suivant les puissances d'une variable ou d'une autre ; et quand l'équation aux différences partielles est linéaire, on fait aussi voir qu'en choisissant convenablement cette variable, toutes les fonctions arbitraires peuvent disparaître et être remplacées par des constantes en nombre infini sans que l'intégrale cesse d'être complète. Pour éclaircir ces considérations générales, on les applique à des exemples dans lesquels on montre comment les diverses intégrales en série d'une même équation aux différences partielles, se transforment les unes dans les autres, et peuvent s'exprimer sous forme finie par des intégrales définies qui contiennent aussi une seule ou plusieurs fonctions arbitraires. Dans le cas singulier où l'intégrale en série ne renferme plus que des cons-

tantes arbitraires, chaque terme de la série satisfait isolément à l'équation donnée, de sorte que l'intégrale générale se trouve exprimée par la somme d'un nombre infini d'intégrales particulières. Les intégrales de cette forme se sont présentées dès l'origine du calcul aux différences partielles ; mais pour que leur usage dans les différens problèmes ne laissât aucun doute sur la généralité des solutions, il fallait avoir démontré *à priori*, comme je l'ai fait il y a long-temps, que ces expressions en série, quoiqu'elles ne contiennent aucune fonction arbitraire, aussi bien que celles qui en renferment un nombre plus ou moins grand, n'en sont pas moins les solutions les plus générales des équations aux différences partielles ; ou bien, il fallait vérifier dans chaque exemple qu'après avoir satisfait à toutes les équations d'un problème relatif à des points contigus et en nombre infini, les séries de cette nature pouvaient encore représenter l'état initial et tout à fait arbitraire de ce système de points matériels ; vérification que l'on n'a pu effectuer jusqu'à présent que dans des cas très particuliers. La solution que Fourier a donnée le premier du problème de la distribution de la chaleur dans une sphère homogène, dont tous les points également éloignés du centre ont des températures égales, ne remplit, par exemple, ni l'une ni l'autre de ces deux conditions ; c'est sans doute pour cela que les commissaires dont on a cité plus haut le jugement, ont pensé que son analyse laissait quelque chose à désirer sous le rapport de la généralité ; et, en effet, il n'est aucunement démontré dans cette solution que la série qui exprime la température initiale

puisse représenter une fonction entièrement arbitraire de la distance au centre.

Pour l'usage de ces mêmes séries de solutions particulières, il est encore nécessaire d'avoir un procédé propre à déterminer leurs coefficiens d'après l'état initial du système. A l'occasion du problème relatif à la chaleur d'une sphère composée de deux matières différentes, j'ai donné pour cet objet dans le 19ᵉ cahier du *Journal de l'École polytechnique* (page 377 et suiv.) une méthode directe et générale, dont j'ai fait depuis un grand nombre d'applications, et qui sera aussi celle que je suivrai constamment dans cet ouvrage. Le chapitre VI en renferme déjà l'application aux équations générales du mouvement de la chaleur, dans l'intérieur et à la surface d'un corps de forme quelconque, homogène ou hétérogène. Elle conduit dans tous les cas à deux équations remarquables dont l'une sert à déterminer indépendamment les uns des autres les coefficiens des termes de chaque série, et l'autre à démontrer la réalité des quantités constantes qui multiplient le temps dans tous ces termes. Ces constantes sont les racines d'équations transcendantes dont il serait le plus souvent difficile de connaître la nature à cause de la forme très compliquée de ces équations. De leur réalité, on déduit cette conséquence générale : quand un corps échauffé d'une manière quelconque est placé dans un milieu dont la température est zéro, il parvient toujours avant son entier refroidissement, à un état régulier dans lequel les températures de tous ses points décroissent suivant une même prorgession géométrique pour des accroissemens du temps égaux entre eux. On démontrera dans un autre

chapitre que si ce corps est une sphère homogène, ces températures seront égales pour tous les points également éloignés du centre, et les mêmes que si la chaleur initiale de chacune des couches concentriques avait été distribuée uniformément dans toute son étendue.

Les équations aux différences partielles d'où dépendent les lois du refroidissement de la chaleur dans les corps sont du premier ordre par rapport au temps, tandis que les équations relatives aux vibrations des corps élastiques et des fluides sont du second ordre; il en résulte des différences essentielles entre les expressions des températures et celles des vitesses à un instant quelconque; et pour cette raison, il paraît au moins très difficile que les mêmes phénomènes qui peuvent résulter d'un rayonnement moléculaire, soient également explicables en les attribuant aux vibrations d'un fluide élastique. Quand on a obtenu les expressions des inconnues en fonctions du temps, dans l'une ou l'autre de ces deux sortes de questions, si l'on y fait le temps égal à zéro, on en déduit des séries de diverses formes qui représentent, pour tous les points du système que l'on considère, des fonctions arbitraires, continues ou discontinues, de leurs coordonnées. Ces expressions en séries, quoiqu'on ne puisse les vérifier que dans des exemples particuliers, doivent toujours être admises comme une conséquence nécessaire de la solution de chaque problème, dont la généralité a été démontrée *à priori*; toutefois, il serait à désirer que l'on pût aussi les obtenir d'une manière plus directe; et peut-être y parviendrait-on au moyen de l'analyse dont j'avais fait usage dans mon premier mémoire sur la théorie de la chaleur,

pour déterminer la loi des températures dans une barre d'une longueur donnée, d'après l'intégrale sous forme finie de l'équation aux différences partielles.

Chap. VII. *Digression sur la manière d'exprimer les fonctions arbitraires par des séries de quantités périodiques.*

Lagrange a donné le premier une série de quantités périodiques propres à représenter les valeurs d'une fonction arbitraire, continue ou discontinue, dans un intervalle déterminé des valeurs de la variable. Cette formule suppose que la fonction s'évanouisse aux deux extrémités de cet intervalle; elle procède suivant les sinus des multiples de la variable; il en existe beaucoup d'autres de la même nature, qui procèdent suivant les sinus ou les cosinus de ces multiples, pairs ou impairs, et qui diffèrent les unes des autres par les conditions relatives à chaque extrémité. On trouvera dans ce chapitre une théorie complète de ce genre de formules que j'ai extraite de mes anciens mémoires, et où je considère les séries périodiques qu'elles renferment comme les limites d'autres séries convergentes, dont les sommes sont des intégrales qui ont elles-mêmes pour limites les fonctions arbitraires qu'il s'agit de représenter. En supposant infini dans l'une ou l'autre de ces expressions en série, l'intervalle des valeurs de la variable pour lequel elle a lieu, il en résulte la formule en intégrale double qui appartient à Fourier; elle s'étend sans difficulté, aussi bien que chacune de celles qui ne subsistent que pour

un intervalle limité, à deux variables, ou à un plus grand nombre.

CHAP. VIII. *Suite de la digression sur la manière de représenter les fonctions arbitraires par des séries de quantités périodiques.*

Une fonction arbitraire de deux angles, dont l'un est compris entre zéro et 180°, et l'autre entre zéro et 360°, peut toujours être représentée entre ces limites par une série de certaines quantités périodiques, qui n'ont pas reçu de dénominations particulières, quoiqu'elles jouissent de propriétés spéciales et très remarquables. C'est à cette expression en série que l'on a recours dans la plupart des questions de Mécanique céleste et de Physique, relatives à des sphéroïdes; on avait cependant contesté qu'elle convînt à une fonction quelconque; mais, la démonstration de cette importante formule, que j'avais déjà donnée et que j'ai reproduite dans ce chapitre, ne laissera aucun doute sur sa nature et sa généralité. Cette démonstration est fondée sur un théorême que l'on déduit de considérations semblables à celles du chapitre précédent. On examine ce que devient la série aux limites des valeurs des deux angles; on démontre ensuite les propriétés des fonctions dont ses termes sont formés; puis on fait voir qu'ils finissent toujours par décroître indéfiniment, ce qui est la condition nécessaire et suffisante pour que la série ne devienne pas divergente, et pour qu'il soit toujours permis d'en faire usage. Enfin, on prouve que pour une même fonction, il n'y a jamais qu'un seul développement de cette espèce;

ce qui n'a pas lieu pour les développemens en série de *sinus* ou de *cosinus* des multiples des variables. Ce chapitre est terminé par la démonstration d'un autre théorème, au moyen duquel on réduit une classe nombreuse d'intégrales doubles à des intégrales simples.

CHAP. IX. *Distribution de la chaleur dans une barre dont les dimensions transversales sont très petites.*

On forme directement l'équation du mouvement de la chaleur dans une barre droite ou courbe, homogène ou hétérogène, dont les sections transversales sont constantes ou variables, et qui rayonne à travers sa surface latérale. On vérifie ensuite que cette équation coïncide avec celle qui se déduit de l'équation générale du chapitre IV, lorsqu'on fait abstraction du rayonnement latéral, et lorsqu'il s'agit d'une barre cylindrique ou prismatique. On applique d'abord cette équation à l'état invariable d'une barre, dont les deux extrémités sont entretenues à des températures constantes et données. On suppose successivement que l'étendue du rayonnement intérieur ne soit point insensible, que le rayonnement extérieur s'écarte de la proportionnalité à la différence des températures, que la conductibilité extérieure varie avec le degré de chaleur, et l'on détermine l'influence de ces diverses causes sur la loi des températures permanentes de la barre. On donne les formules qui serviront à déduire de cette loi, par l'expérience, les conductibilités respectives de différentes matières, et la quantité relative au passage d'une matière dans une autre, dans le cas d'une barre formée

:ux parties hétérogènes, juxtaposées à la suite l'une ıutre. Après avoir ainsi considéré en détail le cas des ératures permanentes, on résout l'équation aux :ences partielles relatives au cas des températures bles; ce qui conduit à une expression de l'inconnue ›roblème, en une série d'exponentielles dont on ·mine les coefficiens par le procédé général indiqué le chapitre VI, quelles que soient les variations de la ère et des sections transversales de la barre. On ap-ıe ensuite cette solution aux principaux cas particu-. Quand la barre se prolonge indéfiniment, et qu'on ıppose échauffée dans une partie seulement de sa ıeur, on détermine les lois de la propagation de la ıur de part et d'autre du lieu de cet échauffement : · propagation est instantanée à une distance quelcon-; résultat de la théorie qui présente une difficulté le dont on donne l'explication.

:HAP. X. *Distribution de la chaleur dans les corps sphériques.*

Le problème de la distribution de la chaleur dans une ère dont tous les points également éloignés du centre : des températures égales, se ramène facilement à un particulier de la même question, par rapport à une ·re cylindrique. On le résout aussi directement; on ›lique ensuite la solution aux deux cas extrêmes, d'un ıon très petit, et d'un rayon très grand. Dans le cas ın rayon infini, on en conclut les lois de la propa-tion du calorique dans un corps homogène, autour la partie de sa masse à laquelle la chaleur a été com-

muniquée, et semblablement suivant toutes les dire tions.

On détermine ensuite la distribution de la chale dans une sphère homogène, recouverte d'une couche au homogène, mais formée d'une matière différente de cel du noyau. Pendant toute la durée du refroidissemen la température de cette couche, quelle que petite q soit son épaisseur, est différente de celle du noyau, et rapport des températures de ces deux parties, à un mên instant, dépend de la quantité relative au passage d'u matière à une autre, dont il a été question précédemmen Il en résulte une objection contre la méthode employ par les physiciens pour déterminer, par la comparais des vitesses du refroidissement, le rapport des chaleu spécifiques de différens corps, après avoir ramené leu surfaces à un même état, au moyen d'une couche min et d'une même matière pour tous ces corps. La quanti relative au passage de la chaleur de chaque corps dans couche additive, est contenue dans le rapport des vitess du refroidissement; il faudrait donc qu'elle fût connu pour qu'on pût déduire de ce rapport, celui des ch leurs spécifiques. Une expérience récente de M. Me loni prouve qu'un liquide contenu dans une envelop mince dont la surface intérieure est mise success vement dans différens états, en la polissant ou rayant, se refroidit toujours avec la même vitesse au lieu que cette vitesse change dans de très grands ra ports, comme on le savait depuis long-temps, lorsq c'est la surface extérieure de l'enveloppe que l'on pol ou que l'on raye plus ou moins. La quantité relative a passage du calorique à travers la surface de séparation d

l'enveloppe et du liquide est donc indépendante de l'état de cette surface ; ce qui assimile le pouvoir refroidissant des liquides à celui de la couche d'air en contact avec les corps, qui ne dépend pas non plus de l'état de leur superficie, d'après les expériences de MM. Dulong et Petit.

Lorsqu'une sphère homogène dont on considère le refroidissement, se change en un corps terminé par un plan indéfini et qui se prolonge indéfiniment d'un seul côté de ce plan, l'expression analytique de la température d'un point quelconque change de forme, de telle sorte que cette température, au lieu de tendre vers un décroissement en progression géométrique, converge continuellement vers une tout autre loi qui dépend de l'état initial du corps ; mais quelque grand que soit un corps, il a toujours des dimensions finies et déterminées ; et c'est toujours la loi du décroissement final énoncée dans le chapitre VI qu'il faut employer, lors même qu'il s'agit, par exemple, du refroidissement de la terre.

Si la distribution de la chaleur dans une sphère ou dans un corps d'une autre forme a été déterminée en supposant ce corps placé dans un milieu dont la température est zéro, on peut ensuite étendre cette première solution du problème au cas où la température extérieure est variable suivant une loi quelconque. Dans mon premier mémoire sur la théorie de la chaleur, j'ai suivi pour cette partie de la question une méthode directe et applicable à tous les cas. D'après cette méthode, une partie de la valeur de la température en fonction du temps se trouve exprimée dans le cas général par une intégrale quadruple,

que l'on peut toujours réduire à une intégrale double comme chacune des autres parties. Par la méthode dont j'ai fait usage pour effectuer cette réduction, on obtient les valeurs de différentes intégrales définies qu'il serait difficile, en général, de déterminer d'une autre manière, et dont on vérifie l'exactitude toutes les fois qu'elles rentrent dans les formules connues.

CHAP. XI. *Distribution de la chaleur dans quelques corps, et spécialement dans une sphère homogène primitivement échauffée d'une manière quelconque.*

On explique comment on formera, dans chaque cas, l'expression complète de la température extérieure qui peut dépendre de diverses sources de chaleur et que l'on emploiera dans l'équation du mouvement de la chaleur relative à la surface du corps soumis à leur influence.

Après avoir fait l'énumération des différentes formes de corps pour lesquelles on est parvenu jusqu'à présent à résoudre le problème de la distribution de la chaleur, on en donne la solution complète pour le cas d'un parallélépipède rectangle, homogène, et dont les six faces rayonnent inégalement.

Pour appliquer les équations générales des chapitres IV et V au cas d'une sphère homogène primitivement échauffée d'une manière quelconque, on y transforme les coordonnées orthogonales en coordonnées polaires; puis on exprime la température à un instant et en un point quelconques au moyen de la série générale du chapitre VIII, et des intégrales trouvées dans le chapitre

VI ; on détermine ensuite les coefficiens de cette série d'après l'état initial de la sphère, en supposant d'abord la température extérieure égale à zéro ; par le procédé déjà employé dans le chapitre précédent, on étend enfin cette solution au cas d'une température extérieure, variable avec le temps et d'un point à un autre. Parmi les conséquences de cette solution générale du problème, la plus importante est celle que l'on doit à Laplace : elle consiste en ce que dans une sphère d'une très grande dimension, et à des distances de la surface, très petites par rapport à son rayon, la partie de la température indépendante du temps ne varie pas sensiblement avec ces distances ; et que sur la normale en chaque point, soit à la surface, soit à une profondeur peu considérable, elle peut être regardée comme égale à la partie invariable de la température extérieure qui répond au même point. Il en résulte que l'accroissement de chaleur dans le sens de la profondeur, que l'on observe près de la surface de la terre, ne peut pas être attribué à l'inégalité de température des différens climats, et qu'il en faut nécessairement chercher la cause dans des circonstances qui varient très lentement avec le temps. Quelle que soit cette cause, la différence des températures moyennes de la surface et du dehors, correspondantes à un même point de la superficie, est proportionnelle, suivant une remarque due à Fourier, à l'accroissement de température sur la normale et rapporté à l'unité de longueur, de sorte que l'on peut conclure cette différence, de l'accroissement observé et d'une quantité relative à la nature du terrain. Cette remarque et celle de Laplace ne sont point applicables aux localités où la température varie

très rapidement autour de la verticale; on fait voir que dans ces cas d'exception, la température varie de même sur la verticale; et l'on détermine la loi de cette variation d'après celle qui a lieu à la surface ou dans la température extérieure. La température moyenne à une petite distance renferme aussi un terme qui n'est pas proportionnel à cette profondeur, et qui provient de l'influence de la chaleur sur la conductibilité de la matière.

Chap. XII. *Mouvement de la chaleur dans l'intérieur et à la surface de la terre.*

On fait voir que les formules du chapitre précédent, quoiqu'elles se rapportent à une sphère homogène dont la superficie est partout dans le même état, pourront néanmoins servir à déterminer les températures des points de la terre, à une distance de la surface qui soit très petite par rapport à son rayon, et qui surpasse cependant toutes les profondeurs accessibles. Elles renferment deux constantes, dépendantes de la nature du terrain, et dont on déterminera les valeurs numériques en chaque point du globe, d'après les températures observées à des profondeurs connues.

L'observation, d'accord avec la théorie, montre que les inégalités diurnes de la température de la terre disparaissent à de très petites profondeurs, et les inégalités annuelles à des profondeurs plus grandes, de telle sorte qu'à une distance de la surface, d'environ une vingtaine de mètres et au-delà, ces deux espèces d'inégalités sont tout-à-fait insensibles. On trouvera dans ce chapitre le tableau des températures indiquées par le thermomètre

des caves de l'Observatoire, à la profondeur de 28 mètres. La moyenne de 352 observations, faites depuis 1817 jusqu'à la fin de 1834, est de 11°,834.

L'accroissement de la température moyenne de la terre, à mesure que l'on descend au dessous de la surface, a été constaté depuis long-temps dans tous les lieux profonds, à différentes latitudes, et à différentes élévations du sol au dessus du niveau des mers. Les moyens les plus propres à le déterminer, sont le *sondage* et les *puits forés*. On fait connaître les résultats, encore très peu nombreux, que l'on en a déduits jusqu'à présent. À Paris, cet accroissement paraît être d'un degré pour environ 38 mètres d'augmentation dans la profondeur.

Quant à la cause de ce phénomène, on expose les difficultés que présente l'explication de Fourier, fondée sur une chaleur d'origine du globe, encore sensible à l'époque actuelle près de la surface; puis on propose l'explication nouvelle dont il a été question au commencement de cet article. Voici quelques réflexions extraites de l'ouvrage, qui tendent à prouver que la solidification de la terre a dû commencer par les couches centrales, et qu'avant qu'elle fût parvenue à sa surface, le refroidissement du globe a dû être incomparablement plus rapide.

« La forme à peu près sphérique de la terre et des « planètes, et leur aplatissement aux pôles de rotation, « montrent avec évidence que ces corps ont été primi- « tivement fluides, et peut-être à l'état aériforme. En « partant de cet état initial, la terre n'a pu se solidifier « en tout ou en partie, que par une perte de chaleur « provenant de ce que sa température excédait celle du

« milieu où elle était placée. Mais il n'est pas démontré
« que la solidification a dû commencer à la surface pour
« se propager vers le centre, comme le supposerait un
« état du globe encore fluide dans la plus grande partie
« de son intérieur. Le contraire me paraît plus vrai-
« semblable. En effet, les parties extrêmes ou les plus
« voisines de la surface, en se refroidissant les pre-
« mières, ont dû descendre à l'intérieur, et être rem-
« placées par des parties internes qui sont venues se
« refroidir à la superficie, pour redescendre ensuite à
« leur tour. Ce double courant aura entretenu dans la
« masse une égalité de température, ou du moins, il
« aura empêché que l'inégalité ne fût, à beaucoup près,
« aussi grande que dans un corps solide qui se refroidit
« par sa surface; et l'on peut ajouter que ce mélange
« des parties du fluide et le nivellement de leurs tem-
« pératures, auront été favorisés par les oscillations de
« la masse entière, qui ont eu lieu jusqu'à ce qu'elle
« soit parvenue à une figure et une rotation perma-
« nentes. D'un autre côté, la pression excessivement
« grande, supportée par les couches centrales, a pu dé-
« terminer leur solidification beaucoup avant celles des
« couches plus voisines de la surface, c'est à-dire que
« les premières ont pu devenir solides par l'effet de
« cette extrême compression, à une température égale
« ou même supérieure à celle des couches moins rap-
« prochées du centre, et soumises en conséquence à une
« pression beaucoup moindre. L'expérience a fait voir,
« par exemple, que l'eau à la température ordinaire,
« étant soumise à une pression de 1,000 atmosphères,
« éprouve une condensation d'environ un vingtième de

« son volume primitif. Or, concevons une colonne « d'eau d'une hauteur égale au rayon du globe, et ré- « duisons sa pesanteur à la moitié de celle que l'on ob- « serve à la surface de la terre, afin de la rendre égale à « la gravité moyenne qui aurait lieu le long de chaque « rayon de la terre dans l'hypothèse de son homogénéité; « les couches inférieures de cette colonne liquide éprou- « veront une pression de plus de trois millions d'at- « mosphères, ou égale à plus de trois mille fois celle « qui réduit l'eau aux $\frac{19}{20}$ de son volume; mais sans « connaître la loi de la compression de ce liquide, et « quoique nous ignorions comment cette loi peut dé- « pendre de la température, on peut croire néanmoins « qu'une si énorme pression réduirait les couches infé- « rieures de la masse d'eau à l'état solide, lors même « que la température serait très élevée. Il semble donc « plus naturel de supposer que la solidification de la « terre a commencé par le centre et s'est propagée suc- « cessivement vers la surface : à une certaine tempéra- « ture, qui pouvait être extrêmement élevée, les couches « les plus voisines du centre se sont d'abord solidifiées, « à raison de l'excessive pression qu'elles éprouvaient; « les couches suivantes se sont solidifiées ensuite à une « température et sous une pression moindres; et ainsi « de suite, de proche en proche, jusqu'à la superficie. »

Si l'accroissement observé de la température de la terre près de sa surface, est dû à sa chaleur d'origine, il s'ensuit qu'à l'époque actuelle et à Paris cette chaleur augmente seulement d'un quarantième de degré la température de la surface même; faute de connaître le pouvoir rayonnant de la matière du globe, l'on ne peut évaluer

la quantité de cette chaleur initiale qui traverse de de dans en dehors en un temps donné, une étendue aussi donnée de la surface; mais telle serait la lenteur qu'elle mettrait à se dissiper dans l'espace, qu'il devrait s'écouler plus de mille millions de siècles, pour que la petite augmentation d'un quarantième de degré fût réduite à moitié.

Relativement aux inégalités périodiques, on détermine la relation qui existe entre chaque inégalité à une profondeur donnée et l'inégalité correspondante de la température extérieure. Les relations de cette nature, dont la connaissance est due à Fourier, ont lieu entre les inégalités intérieures et celles de la surface du sol; elles laissaient inconnus les rapports de ces dernières inégalités, à celles du dehors qui sont les données immédiates de la question.

La température intérieure à laquelle la terre est soumise, provient de trois sources différentes : de la chaleur *stellaire*, de la chaleur *atmosphérique* agissant par le rayonnement et par le contact, et de la chaleur *solaire*. On examine successivement ces trois sources de chaleur. Par rapport à la première, on observe qu'il n'est aucunement vraisemblable que la chaleur rayonnante, émanée des étoiles, ait la même intensité dans toutes les directions, quand elle parvient à la terre. On indique les expériences qu'il faudrait faire pour vérifier si elle varie, en effet, pour les différentes régions du ciel. M. Melloni a l'intention de s'en occuper incessamment, et d'y employer l'instrument extrêmement sensible dont il a fait usage dans ses recherches sur la chaleur

ne pourra manquer de conduire à la solution du
ortant problème de physique céleste.

ıt de considérer l'influence de la chaleur atmo-
ue, j'ai formé l'expression complète de la tem-
e marquée à chaque instant par un thermomètre
lu dans l'air, à une hauteur quelconque au dessus
rface de la terre, et exposé à l'ombre ou au soleil.
ıe la plupart des quantités que cette formule ren-
nous soient inconnues, on en déduit néanmoins
rs conséquences générales qui s'accordent avec
ience ; il en résulte que pour déterminer la tem-
re propre de l'air, il faut employer les observa-
multanées de trois thermomètres, dont les surfaces
ıns un état différent, et non pas celles de deux
ımètres seulement, comme on a coutume de le
'ette formule fournit aussi le moyen de comparer
ıpératures indiquées par différens thermomètres,
ı rapport de leurs pouvoirs rayonnans, et de leur
; d'absorber les rayons du soleil.

moyenne des températures annuelles, marquées
ı thermomètre exposé à l'air libre et à l'ombre,
la température *climatérique*. Elle varie avec l'é-
n des lieux au dessus du niveau des mers, et avec
ịtude et la latitude, suivant des lois que nous
naissons pas. A Paris, elle est de 10°,822, d'après
M. Bouvard a conclu de 29 années d'observations.
ɔuvera dans ce chapitre le tableau des tempéra-
noyennes pour les douze mois de chacune de ces
ı, qu'il a bien voulu me communiquer, et qui n'a-
ɪint encore été publié. Il paraît qu'en chaque point
terre, cette température climatérique diffère très

peu de la température moyenne de la surface du sol, ainsi qu'on le fait voir par quelques exemples. Néanmoins la température variable de cette surface, et celle qui est marquée au même instant par un thermomètre aussi peu élevé qu'on voudra dans l'air, s'écartent souvent beaucoup l'une de l'autre; il en résulte que dans l'année, l'excès de la plus haute sur la plus basse température du sol est à Paris de près de 24°, comme on le verra dans la suite de ce chapitre, et seulement d'environ 17 degrés pour le thermomètre suspendu dans l'air et à l'ombre.

On détermine maintenant la partie de la température extérieure qui résulte de la chaleur atmosphérique, jointe à la chaleur stellaire. Les données nécessaires pour calculer *à priori* sa valeur numérique, nous étant inconnues, on fait voir comment cette valeur, pour chaque point du globe, peut se déduire de la température moyenne de sa surface. A Paris, cette température extérieure est de 13 degrés. Quoique nous ne puissions pas déterminer séparément la portion de cette température de la terre qui provient de la chaleur atmosphérique, il y a lieu de croire cependant qu'elle est aussi négative, de sorte que l'autre portion, provenant de la chaleur stellaire, doit être de moins de 13 degrés au dessous de zéro. Si l'on suppose que la chaleur rayonnante émanée des étoiles tombe en même quantité sur tous les points du globe, cette température plus élevée que 13 degrés, sera celle de l'espace, au lieu où la terre se trouve actuellement. Sans pouvoir assigner avec précision le degré de chaleur de l'espace, on peut donc admettre que sa température est peu différente de zéro;

au lieu d'être, comme on l'avait dit, au dessous de la température des régions les plus froides du globe, et de celle de la congélation du mercure. Quant à la température centrale de la masse entière de la terre, en supposant même que sa chaleur d'origine soit tout-à-fait dissipée, elle n'est pas non plus égale à la température actuelle de l'espace, et nous n'avons aucun moyen de la connaître.

D'après un théorème dû à Lambert, la totalité de la chaleur solaire qui tombe sur la terre est la même pendant les différentes saisons, malgré l'inégalité de leurs longueurs, qui se trouve compensée par celle des distances du soleil à la terre. Cette quantité de chaleur varie en raison inverse du paramètre de l'ellipse décrite par la terre; elle varie aussi avec l'obliquité de l'écliptique; mais il ne paraît pas que ces variations puissent jamais produire aucun effet considérable sur la chaleur du globe. Les quantités de chaleur solaire qui tombent dans des temps égaux sur les deux hémisphères sont à peu près égales; mais à raison de l'état différent de leurs surfaces, ces quantités sont absorbées en des proportions différentes; et la faculté d'absorber les rayons du soleil croissant dans un plus grand rapport que le pouvoir rayonnant, qui est lui-même plus grand pour la terre ferme que pour les eaux de la mer, on en conclut que la température moyenne de notre hémisphère où la terre ferme est en plus grande proportion, doit être supérieure à celle de l'hémisphère austral; ce qui est conforme aux observations.

La chaleur solaire qui parvient en chaque point du globe, varie aux différentes heures du jour; elle est nulle quand le soleil est au dessous de l'horizon; pen-

dant l'année elle varie aussi avec la déclinaison ; et son expression change de forme selon que la latitude du point que l'on considère est plus grande ou moindre que le complément de l'obliquité de l'écliptique. J'ai donc considéré la partie de la température extérieure qui provient de cette source de chaleur, comme une fonction discontinue de l'angle horaire et de la longitude du soleil, à laquelle j'ai appliqué les formules des chapitres précédens pour la convertir en série de sinus et de cosinus des multiples de ces deux angles. Par ce moyen j'ai obtenu les expressions complètes des inégalités diurnes et annuelles de la température de la terre, qui proviennent de son double mouvement. Ces formules montrent qu'à l'équateur, les inégalités annuelles sont beaucoup moindres que partout ailleurs ; ce qui fournit l'explication d'un fait observé par M. Boussingault dans son voyage aux Cordillières, et sur lequel il s'est appuyé pour déterminer avec une grande facilité, les températures climatériques des lieux qu'il a parcourus. Les mêmes formules s'accordent aussi, d'une manière remarquable, avec les températures que M. Arago a observées à Paris, pendant plusieurs années, et à des profondeurs qui varient de deux à huit mètres.

Observations de M. Berzélius sur un Mémoire de M. Guérin.

Le travail de M. Guérin sur la gomme, dont il a été question dans le dernier journal annuel, vient d'être publié avec tous ses détails; la science n'y a que très peu gagné. Comme base de son exposé, il admet qu'on ne peut appeler gomme que les corps qui donnent avec de l'acide nitrique, de l'acide mucique (*Schleimsauere*), et que les corps analogues à la gomme, auxquels cette propriété manque, ne peuvent point être envisagés comme tels, que le sucre de lait qui donne de l'acide mucique, n'est également pas une gomme, parce qu'il est cristallisable et qu'il provient du règne animal.

On voit donc que tout son travail repose sur un principe purement artificiel.

Dans le dernier journal annuel, j'avançai que j'avais trouvé dans les 3 différens gommifères, 3 espèces principales de gommes, dissemblables les unes des autres : l'arabine qui forme la majeure partie de la gomme arabique, la bassorine qui entre essentiellement dans la gomme adraganthe, et la cérasine qui se trouve dans la gomme du genre *prunus*.

La description de l'arabine cadre complétement avec ce que nous savons depuis long-temps de la gomme arabique. M. Guérin n'y a découvert aucune nouvelle propriété, ajouté aucun nouveau caractère, si l'on en excepte l'essai qu'il a à moitié achevé et qui est resté sans aucun

résultat favorable ni défavorable, de transformer gomme en sucre.

De 100 parties d'arabine et 400 parties d'acide nitriq à 1,40 on obtient 16,88 d'acide mucique et un peu d cide oxalique; comme, d'après M. Guérin, la gomme a bique se compose de 79,4 d'arabine, 3 de cendres et 1 d'eau, on peut considérer cette gomme comme le pro type de l'arabine. D'après l'analyse dont les particulari ne sont pas développées, et qui n'a pas été vérifiée pa combinaison de la gomme avec des bases inorganiqu l'arabine se compose de 43,81 charbon, 6,20 hydrogè et 49,85 oxigène $C^6 H^{10} O^5$. A la vérité ces nombres s'écartent que fort peu de ceux que j'ai trouvés, mais pendant cette différence est essentielle, car j'ai détermi la capacité de saturation de la gomme, et j'ai tro que c'était un peu plus que $\frac{1}{11}$ de l'oxigène que M. Gu rin a trouvé y être contenu, ce qui prouve que 1 ato de gomme ne peut pas contenir 5 ou 10 atomes d'oxigè

Le résultat de M. Guérin est tout-à-fait le même q celui que j'ai trouvé pour le sucre de cannes, séparé l'eau qui y est chimiquement combinée. Mon analyse de gomme fut faite aussi bien sur la gomme libre que sur d gomme précipitée par l'acétate de plomb et desséchée d le vide à 100 degrés : j'obtins 1 pour cent d'oxigène, 1 pour cent de charbon de moins. M. Guérin paraît s tribuer le mérite d'avoir mieux desséché la gomme q d'autres. Il donne comme quantité d'eau contenue dan gomme 17,6, je la trouvai égale à 17, donc il ne p pas y avoir eu entre nous de grande différence proven d'une meilleure dessication de sa part. Il admet 3 espè d'arabine, la gomme arabique, la gomme sénégale

est tout aussi pure et renferme les mêmes élémens de composition et le suc de la graine de lin (*leinsaamen-schleim*). Le traitement de ce dernier montre de quelle manière ce travail a été exécuté. Le résidu de l'extraction par l'eau, de la graine de lin, fut desséché au bain-marie et brûlé avec de l'oxide de cuivre, et l'auteur communique le résultat lors même qu'il arriva qu'en le redissolvant il resta 30 pour cent d'une matière insoluble dans l'eau et contenant de l'azote. La dissolution fut faite de nouveau, évaporée à sec, et analysée en la brûlant. Cette substance se composait de C^6 H^9 O^5, contenait en outre 1 pour cent d'azote, et donna après la calcination 18 $\frac{1}{2}$ pour cent de cendres qui sont déduites, mais qui consistaient pour la majeure partie, en carbonate de potasse et en carbonate de chaux, sans qu'il paraisse être venu à l'esprit de M. Guérin que l'acide carbonique de ces sels n'était pas contenu dans la gomme, et que la base avait été combinée soit à la gomme, soit à un acide végétal. L'essai de M. Guérin est donc sans aucune valeur. Du reste la dernière gomme dissoute dans l'eau donnait 14 $\frac{1}{2}$ pour cent d'acide mucique.

La bassorine a son prototype dans la gomme de Bassora d'où on l'extrait, lorsqu'après avoir traité celle-ci par l'eau froide aussi long-temps que quelque chose se dissout, on la laisse égoutter et on la fait ensuite dessécher au bain-marie; 100 parties de cette gomme donnent avec 1000 parties d'acide nitrique à 1,4, 22,61 parties d'acide mucique. Elle se compose de 37,28 charbon, 6,85 hydrogène et 55,87 d'oxigène = C^{10} H^{22} O^{11}. On a déduit une petite quantité de cendres, consistant en phosphate de chaux, alumine, silice, magnésie, et sesqui-

oxide de fer. La gomme de Bassora se compose de 61, bassorine, 11,20 arabine, 5,6 cendres, 21,89 eau. L'ai bine qu'elle contient fut analysée à part, par M. Guéri et elle lui donna le même résultat que précédemmer quoiqu'elle fût rendue impure par un alcali et des s solubles, qui ne donnaient pas moins de 6 $\frac{1}{2}$ pour cent cendres ! La gomme adraganthe contient 33,10 de bas rine amidonée, 53,3 arabine, 11,10 eau, 2,5 cendr Si on regarde au microscope, de la gomme adragant gonflée, on y voit de petits grains dont quelques uns s sphériques, ceux-ci sont de l'amidon et deviennent ble avec l'iode; d'autres sont alongés et ne deviennent j bleus, ils paraissent être la bassorine. Aucune de particules ne se dissout dans l'eau bouillante. La par de la gomme adraganthe qu'on a appelée bassorine, don avec l'acide nitrique 22,53 pour cent d'acide muciq Elle consistait d'après l'analyse en $C^9 H^{22} O^{11}$; elle ét bleuie par l'iode et retenait une quantité indétermin d'amidon, mais fut néanmoins analysée en cet état. partie qui est nommée arabine donna exactement la f mule $C^6 H^{10} O^5$, quoiqu'elle laissât 11 $\frac{1}{2}$ pour cent cendres composées de carbonates alcalins et de carbon tes terreux.

La *cérasine* est, comme on l'a dit, renfermée dans gommes qui proviennent du genre *prunus*, et on l' extrait comme on extrait la bassorine de la gomme Bassora; elle ressemble à la bassorine dans la plupart ses réactions, mais s'en distingue à trois égards :

1° En ce qu'elle est à la vérité insoluble dans l'e froide, mais qu'après avoir long-temps été agitée, e

se dissout en se transformant en arabine, ce que d'après l'expérience de M. Guérin, la bassorine ne fait pas.

2° En ce qu'avec quatre fois son poids d'acide nitrique elle ne donne que $14 \frac{1}{2}$ pour cent d'acide mucique.

Et 3° en ce qu'elle a absolument la même composition que l'arabine. M. Guérin croit même que dans l'origine, l'arabine était de la cérasine qui dans les pays chauds où l'on recueille la gomme arabique, est transformée par la chaleur du soleil, en arabine.

La gomme de cerisier se compose de 34,90 cérasine, 52,10 arabine, 12,00 eau, 1,00 cendres. L'auteur a étudié encore les gommes qui proviennent des abricotiers, pruniers, pêchers et amandiers, sans séparer l'une de l'autre la cérasine et l'arabine, mais néanmoins par la calcination, il a obtenu la formule $C^6 H^{10} O^5$ pour toutes.

(Article traduit du *Iahres Bericht, etc.*, communiqué par M. Payen.)

Analyse du Spodumène de l'Arriège et de la Wichtyne;

Par M. Aug. Laurent.

A l'appui du mémoire précédent (1) je donne l'analyse de deux nouveaux silicates qui m'ont été remis par M. Al. Brongniart. L'un est identique avec le spodumène, l'autre me paraît être une espèce nouvelle.

---

(1) Cahier d'avril de ces *Annales*, p 437.

Spodumène de l'Arriège.

Ce minéral se rencontre dans une roche de l'espè des pegmatites, qui fait partie du lit de l'Arriège. Il e gris-blond et disséminé dans une masse feldspathiqu plus blanche. Dans quelques échantillons il y entı pour $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ de la masse totale.

Il possède deux clivages faciles, dont l'un est fibreu ondulé, et dont l'autre porte les indices du clivage pré cédent.

Sa pesanteur spécifique est de 2,638 ; il raie le verre il est difficilement fusible en émail blanc ; il est insolu ble dans les acides.

L'analyse faite par l'acide hydrofluorique, et pour vé rification, par le carbonate de soude, m'a donné les ré sultats suivans :

			Oxigène.				
Silice........	62,6	renfermant	32,5	::	44	::	1
Alumine.....	24,6		11,5	:	16	:	
Oxide de fer..	0,1		»		»		
Soude........	8,9		2,2	:	3	} :	
Chaux.......	3,0		0,8	:	1		
Magnésie.....	0,2		0,1				
Perte........	0,6						
	100,0						

Le premier rapport conduit à la formule $16\,S^{2}\,Al$ + $3\,Si^{3}\,Na + Si^{3}\,Ca$; ou mieux, le second, à celle-ci :

$$4\,Si^{2}\,Al + Si^{3}\,(Ca\;Na\;Mg).$$

Ce minéral a la même composition que le spodumèn dont M. Berzélius a donné l'analyse suivante :

Silice	63,70
Alumine	23,95
Soude	8,11
Potasse	1,20
Chaux	2,05
Magnésie	0,65
Oxide de fer	0,50
	100,16

M. Berzélius admet pour formule

$$3\, Si^2 Al + Si^3 (Na, Ka, Ca, Mg).$$

En comparant les analyses du triphane et du spodumène données par MM. Arfvedson, Stromeyer, Berzélius, avec la mienne, on a les rapports suivans pour l'oxigène :

	Triphane.		*Spodumène.*	
	Arfvedson.	Stromeyer.	Berzélius.	Laurent.
Si	110	110	110	110
Al	38	43	37	38
(*K*, *Na*, *L*, *Ca*, *Mg*)	17	10	10	10

Ces rapports s'accordent avec la formule que j'ai donnée, et qu'on peut généraliser ainsi :

$$4\, Si^2 R + Si^3 r.$$

Deux espèces s'y rattachent :

Le triphane... $= 4\, Si^2 Al + Si\ L$

Le spodumène. $= 4\, Si^2 Al + Si^3 (Na, K, Ca, Mg)$

Wichtyne.

Ce minéral vient de Wichty en Finlande. M. Ravergie, qui l'a rapporté en 1833, l'avait reçu de M. Nordens-

kiold sans autre indication. Il est noir. La cassure est terne et faiblement conchoïde. Il possède deux clivages très distincts, qu'on n'obtient qu'avec difficulté, et qui conduisent à un prisme rhomboïdal presque rectangulaire. Il raie le verre, il est fusible en émail noir. Avec le borax il donne une perle d'un vert-bouteille. Il est attirable au barreau aimanté. Sa densité est de 3,03. Il ne donne pas d'eau par la calcination, et il est inattaquable par les acides.

Ce minéral renferme du protoxide et du peroxide de fer. Il n'existe aucun moyen pour déterminer l'état d'oxidation de ce métal dans un silicate inattaquable par les acides, si ce n'est par l'augmentation de poids que donne l'analyse; mais on sait combien une faible erreur peut influer sur la détermination du rapport des deux oxides. A l'aide de l'acide hydrofluorique j'ai séparé le protoxide du peroxide de la manière suivante. Le silicate a été dissout dans le creuset de platine par l'acide hydrofluorique. Celui-ci a été préparé avec du fluorure de calcium bien cristallisé, transparent et ne présentant pas la plus légère trace de sulfures métalliques. On a eu soin pendant l'attaque de laisser le couvercle sur le creuset de platine; le dégagement d'acide hydrofluorique et de fluorure de silicium empêchait d'ailleurs l'accès de l'air. La dissolution achevée, on y a versé de l'eau et de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation de la liqueur, afin de pouvoir verser les fluorures dans un flacon en verre susceptible d'être fermé à l'émeri, sans risquer de l'attaquer. Ce flacon renfermait de l'eau bouillie, légèrement acidulée et de l'acide carbonique; on y a versé ensuite goutte à goutte du carbonate d'ammoniaque qui a précipité le peroxide de fer, l'alumine

et le fluorure de calcium. On a bouché le flacon, et après avoir laissé déposer le précipité, on a décanté la liqueur limpide à l'aide d'un siphon, pendant qu'un tube amenait dans le flacon de l'acide carbonique. On a rempli de nouveau le vase avec de l'eau bouillie, décanté une seconde fois; enfin on a jeté le précipité sur un filtre, on l'a lavé et séché. Le précipité a ensuite été fondu avec de la potasse qui s'est emparée de l'alumine et de l'acide hydrofluorique; le résidu dissout dans l'acide hydrochlorique a été traité par l'ammoniaque qui a séparé le peroxide de fer de la chaux.

Cette opération n'a servi qu'à doser le peroxide de fer et la soude. On a fait une autre analyse par le carbonate de soude; on a obtenu les résultats suivans :

		Oxigène.	
Silice	56,3	29,2	:: 4 .
Alumine	13,3	6,2	} : 1
Peroxide de fer	4,0	1,2	
Protoxide de fer	13,0	2,9	} : 1
Chaux	6,0	1,8	
Magnésie	3,0	1,1	
Soude	3,5	1,0	
Perte	0.9		
	100,0		

Cette analyse conduit à une formule très simple :

Si^4 *R r* ou Si^2 (*Al*, *Fe*) + Si^2 (*Na*, *Ca*, *Mg*, *fe F*),

c'est-à-dire un bisilicate d'alumine et de peroxide de fer combiné avec un bisilicate de soude, de chaux, de magnésie et de protoxide de fer.

JOURS.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	747,73	+12,9	46	747,44	+15,9	40	747,07	+16,6	20	747,90	+12,4	40	+16,6	+7,2	Nuageux.	E. S. E
2	748,40	+14,1	50	748,07	+16,8	50	747,50	+17,2	43	748,66	+11,8	60	+17,2	+8,0	Nuageux.	S.
3	750,60	+12,4	60	750,73	+16,4	45	750,77	+16,0	45	752,54	+12,0	58	+16,4	+9,1	Quelques éclaircies.	N. E.
4	754,04	+11,2	50	753,84	+14,2	45	753,62	+15,5	35	756,02	+11,2	48	+15,4	+6,4	Nuageux.	N. O.
5	759,10	+11,6	53	759,17	+14,0	48	758,97	+15,7	40	759,82	+11,4	54	+15,7	+7,2	Nuageux.	N. E.
6	757,66	+10,7	73	756,12	+11,1	70	755,02	+11,8	88	754,92	+12,0	90	+12,0	+8,2	Pluie fine.	S.
7	756,95	+12,5	62	757,22	+13,2	51	757,52	+15,0	43	759,63	+10,6	70	+15,0	+10,6	Quelques éclaircies.	O.
8	761,02	+12,9	49	760,5[illegible]	+15,8	50	759,67	+17,4	45	759,76	+15,2	65	+17,4	+7,8	Nuageux.	N. O.
9	758,50	+17,6	56	757,66	+18,0	40	756,49	+20,0	40	755,04	+14,9	58	+20,0	+13,2	Très-nuageux.	S. O.
10	756,00	+16,3	50	755,70	+17,8	49	755,05	+18,0	45	756,44	+12,0	50	+18,0	+11,4	Nuageux.	O. S. O.
11	758,57	+14,5	51	755,42	+16,4	54	757,72	+18,5	56	758,84	+14,2	58	+18,4	+10,4	Couvert par intervalle.	O.
12	755,72	+12,6	95	754,30	+14,2	95	753,90	+12,4	94	752,36	+10,8	96	+14,2	+10,8	Pluie continuelle.	O. fort.
13	749,80	+15,4	64	750,75	+16,4	55	750,80	+16,4	51	748,27	+13,6	95	+16,4	+13,6	Nuageux.	O.
14	747,52	+14,6	62	748,25	+15,2	65	748,30	+16,8	48	749,34	+11,4	75	+16,8	+11,4	Nuageux.	O. fort.
15	751,05	+15,0	40	751,17	+17,4	45	750,70	+17,6	40	750,05	+13,6	65	+17,6	+12,0	Très-nuageux.	O. S. O.
16	752,80	+15,0	40	753,87	+16,9	40	754,27	+17,8	40	756,92	+13,6	62	+17,8	+11,0	Très-nuageux.	O. S. O.
17	757,96	+16,6	34	757,30	+19,4	35	755,90	+20,6	39	755,46	+16,6	44	+20,6	+7,7	Nuageux.	S. E.
18	753,58	+15,8	60	752,94	+19,7	52	752,45	+20,5	49	751,72	+16,0	67	+20,5	+12,9	Nuageux.	S. O.
19	751,85	+18,4	48	751,13	+21,4	39	750,26	+22,2	32	751,02	+18,2	50	+22,2	+15,4	Quelques éclaircies.	S. O.
20	753,57	+18,2	60	754,20	+21,2	49	754,34	+20,0	50	756,80	+16,8	68	+21,2	+14,0	Couvert.	O.
21	759,33	+14,8	51	758,62	+19,6	53	758,36	+20,4	46	759,75	+12,6	80	+20,4	+11,8	Nuageux.	N.
22	760,45	+12,0	57	759,92	+15,2	50	759,60	+17,6	37	760,05	+13,8	54	+17,6	+9,5	Très nuageux.	N. O.
23	759,14	+13,8	91	758,90	+17,4	54	758,72	+19,0	40	760,38	+13,8	67	+19,0	+11,3	Très-nuageux.	N. O.
24	761,70	+16,3	37	761,32	+18,4	41	760,50	+20,4	40	759,90	+16,0	70	+20,4	+12,2	Légers nuages.	O. N. O.
25	757,20	+17,9	65	755,97	+17,9	48	754,22	+18,6	62	753,20	+12,0	90	+18,6	+12,0	Couvert.	S. O.
26	750,09	+13,0	65	747,80	+15,8	58	746,12	+15,7	68	744,17	+14,8	74	+15,8	+10,0	Pluie fine.	S. S. O. fort
27	751,20	+14,9	38	751,16	+16,6	36	751,40	+17,6	30	752,06	+11,8	48	+17,6	+10,0	Très nuageux.	O. S. O.
28	753,77	+14,9	60	753,27	+17,2	38	752,78	+15,6	65	752,34	+13,2	90	+17,2	+8,8	Très nuageux.	E.
29	751,20	+12,0	91	751,90	+11,2	88	751,76	+11,2	87	751,77	+11,6	72	+12,0	+11,0	Couvert.	N. fort.
30	753,12	+8,4	60	753,38	+12,2	50	753,46	+12,8	44	755,11	+9,8	58	+12,8	+7,2	Couvert.	N. fort.
31	756,10	+11,0	60	756,19	+12,7	50	755,78	+14,6	40	756,54	+12,0	49	+14,6	+8,5	Couvert.	N
1	755,00	+13,2	55	754,64	+15,3	53	754,17	+16,3	44	755,07	+12,4	59	+16,4	+8,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	753,24	+15,6	55	753,23	+17,8	53	752,86	+18,8	49	753,24	+14,5	68	+18,6	+11,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 4,958
3	755,75	+13,5	61	755,31	+15,7	51	754,80	+16,7	51	755,04	+12,9	68	+16,9	+10,2	Moyennes du 21 au 31	Terrasse. 4,522
	754,70	+14,1	57	754,42	+16,3	52	753,97	+17,1	48	754,47	+13,2	65	+17,3	+10,3	Moyennes du mois. + 13,8	

Premier Mémoire sur la Chaleur animale;

PAR MM. BECQUEREL ET BRESCHET.

CHAP. I[er]. — *Considérations générales.*

Les rapports qui peuvent exister entre les forces électriques et celles qui président aux diverses fonctions organiques des animaux et des végétaux, ont déjà été l'objet de recherches de l'un de nous, qui ne s'est pas dissimulé que cette question était une des plus complexes que la physique générale pût se proposer de résoudre. Les forces vitales sont-elles d'une nature électrique ou chimique? l'organisme n'a-t-il pas son mode d'action particulier? c'est ce que nous ignorons. Jusqu'ici le fluide électrique n'a été employé que comme puissance excitante, produisant des contractions, ou bien comme agent chimique modifiant d'une manière quelconque les actions vitales. Dans le premier cas, on a reconnu qu'il agissait comme le frottement, les acides et autres agens; et, dans le second, qu'il luttait avec avantage ou désavantage contre les forces vitales, selon que son action tendait à favoriser ou à contrarier les sécrétions ou autres produits.

Les tentatives que l'un de nous a déjà faites pour tâcher d'entrevoir l'influence chimique de l'électricité sur la germination des graines et le développement de la jeune plante, ont montré toutes les difficultés que présentent des recherches de ce genre, sur les phénomènes

de la vie. C'est ce motif qui nous à engagés à suivre une autre direction ; nous avons pensé qu'il valait mieux s'attacher aux effets de chaleur, comme nous l'avons déjà fait, quand nous avons commencé à étudier le rôle que joue l'électricité à l'égard des parties constituantes des corps inorganiques qu'elle traverse. Les rapports qui existent entre l'électricité et la chaleur, sont tels, que l'on doit toujours en agir ainsi dans quelque branche que ce soit des sciences physico-chimiques, toutes les fois que l'on voudra découvrir l'influence que peut exercer le fluide électrique sur les phénomènes, soit qu'on le considère comme cause ou comme effet. Cette vérité, qui est maintenant bien établie, savoir, que lorsque l'électricité, en se propageant dans les corps, rencontre des obstacles capables de ralentir sa marche, là où sont ces obstacles, il y a production de chaleur, et réciproquement que, lorsque la chaleur se propage, si elle rencontre un obstacle qui s'oppose à sa libre circulation, il y a séparation des deux électricités précisément à l'endroit où sa propagation a été modifiée ; cette vérité, dis-je, justifie la marche que nous venons d'indiquer ; car si la chaleur est le résultat de la réunion des deux électricités, dans certaines circonstances, en étudiant ces circonstances on peut en tirer des conséquences qui jetteront quelque jour sur les phénomènes électro-organiques.

Les expériences qui ont été faites jusqu'ici sur la chaleur des animaux et sur celle des végétaux, sont peu nombreuses et surtout peu concluantes. Les moyens employés ne permettaient pas de réunir un grand nombre d'observations ; en effet, le thermomètre, seul instru-

ment dont on pouvait disposer, n'était introduit directement que dans quelques parties animales. Voulait-on pénétrer dans l'intérieur des organes, on était forcé de les inciser et par conséquent de les altérer ; dès lors, le trouble qui en résultait produisait des effets calorifiques qu'il était impossible de distinguer de ceux qui étaient propres à la vitalité. D'un autre côté, le thermomètre, quelque petit que soit son réservoir, a l'inconvénient de présenter une masse qui absorbe une assez grande quantité de chaleur pour se mettre en équilibre de température avec les parties adjacentes ; si ces mêmes parties ne peuvent recouvrer immédiatement la chaleur qu'elles ont perdue, il en résulte nécessairement un abaissement de température. Le thermomètre ne peut non plus accuser des changemens brusques de température, puisqu'il lui faut plusieurs minutes pour se mettre en équilibre de température avec les milieux ambians. Si l'on place, par exemple, un thermomètre dans la bouche, il s'écoule trois ou quatre minutes avant qu'il ait pris sa température. Or, si pendant ce temps il se produit des phénomènes thermo-physiologiques de peu de durée, il est impossible de les reconnaître.

Nous ferons encore remarquer, que lors même qu'on pourrait introduire le thermomètre à l'aide d'incisions dans certaines régions, il serait impossible d'opérer sur les organes essentiels à la vie des animaux, tels que le cœur, les poumons, le foie, le cerveau ; et c'est cependant là que le physiologiste a le plus d'intérêt de savoir comment la température y est modifiée par le mouvement, le développement des passions, l'application de certains agens, etc.

En outre, il est important, pour la physiologie et l'art de guérir, de résoudre toutes les questions relatives à la chaleur animale; de déterminer, par exemple, la différence qui existe entre la température d'un organe à l'éta normal, et celle du même organe à l'état pathologique et les moyens à employer pour faire disparaître cett différence.

Pour explorer la chaleur animale de manière à atteindre le but que nous venons d'indiquer, on ne peut qu'introduire une aiguille ou sonde métallique plus ou moin déliée, semblable à celle dont on se sert pour l'acupuncture; car il n'existe aucun autre moyen de traverse impunément la plupart des organes des animaux. Il es facile, en outre, de disposer cette aiguille de manière obtenir des effets thermo-électriques, qui donnent immédiatement et avec une grande exactitude la température du milieu où se trouve la pointe; il suffit de composer cette aiguille de deux autres en métal, dont deu des bouts sont soudés en quelques points seulement, e les deux autres mis en communication chacun avec l'un des extrémités du fil, d'un excellent multiplicateu thermo-électrique. Les plus faibles changemens de température aux points de jonction, donnent naissance un courant électrique qui, en réagissant sur l'aiguill aimantée, la fait dévier d'un certain nombre de degrés L'angle de déviation fait connaître la température de l pointe de l'aiguille et par suite celle du milieu ambiant

De semblables recherches exigeaient le concours d'u anatomiste qui pût introduire avec art des aiguilles dan les parties animales; aussi les expériences dont nou allons avoir l'honneur de vous présenter les résultats

doivent-elles être considérées comme faites en commun. Nous croyons convenable cependant de décrire d'abord les appareils et les méthodes expérimentales dont nous avons fait usage; cette première partie du Mémoire est purement physique.

CHAP. II. — *De l'emploi des effets thermo-électriques pour mesurer les températures.*

En général, un appareil destiné à mesurer la température de divers milieux, doit être construit de telle sorte, que la partie qui plonge dedans ne doit pas céder ou du moins doit céder difficilement au reste de l'appareil la chaleur dont elle s'empare; si cette condition n'est pas remplie, on doit toujours craindre d'avoir une température plus basse que la véritable.

Avec le thermomètre ordinaire, on n'a pas à craindre des effets de ce genre, puisque le verre étant mauvais conducteur, la déperdition par la tige est très faible.

Quand on se sert de pyromètres métalliques, les résultats ne sont pas toujours certains. En effet, supposons une barre de métal, dont l'un des bouts plonge dans le foyer de chaleur, et dont l'autre soit en relation avec l'appareil destiné à indiquer la dilatation du métal; dès l'instant que le bout immergé commence à s'échauffer, il communique aux parties adjacentes et par suite à l'air, une portion de la chaleur enlevée; si les dimensions de la barre sont telles, que la quantité ainsi absorbée ne puisse être remplacée immédiatement par le foyer, il en résulte que le pyromètre ne donne qu'une indication inexacte. On voit donc que les dimensions de la barre de

métal doivent être proportionnées aux quantités de chaleur fournies à chaque instant. On doit avoir égard à de semblables considérations avec les aiguilles de métal destinées à déterminer la température animale. En leur donnant le plus petit diamètre possible, on écarte cette cause d'erreur.

Entrons dans quelques détails sur la construction et l'emploi des appareils dont nous allons faire usage.

Un excellent multiplicateur thermo-électrique, des aiguilles et des sondes formées de deux métaux différens, soudés en quelques points seulement, sont les instrumens indispensables. Le multiplicateur doit avoir une sensibilité suffisante, pour qu'en réunissant les deux bouts du fil qui forme son circuit avec un fil de fer soudé bout à bout, une différence de $\frac{1}{10}$ de degré de température centigrade entre les deux soudures, fasse dévier l'aiguille aimantée d'un degré.

Les appareils construits par M. Gourjon, remplissent parfaitement cette condition, car il est impossible de leur donner plus de sensibilité et de précision.

Les aiguilles sont de deux espèces; celles dont la construction est la plus simple, sont composées de deux autres aiguilles, l'une de platine ou de cuivre, et l'autre d'acier, soudées par un de leurs bouts dans le sens de leur longueur, comme l'indique la figure (1); chacune d'elles a un demi-millimètre de diamètre environ, et un décimètre de longueur au moins. On introduit une de ces aiguilles dans la partie du corps dont on veut déterminer la température, en ayant l'attention de placer la soudure au milieu même; puis l'on met en communication les deux bouts libres avec les extrémités du fil du

multiplicateur. Les points de jonction, platine et cuivre, acier et cuivre, si l'on opère avec l'aiguille platine et acier, ou bien les points de jonction acier et cuivre, si l'on prend l'aiguille acier et cuivre, sont mis dans de la glace fondante pour que leur température reste constante; l'aiguille aimantée est déviée en raison de la différence de température qui existe entre celle de la partie explorée et zéro. Or, le courant agissant avec d'autant plus de force, que l'angle d'écart est moins grand, et l'expérience ayant prouvé que c'est entre zéro et 25° environ que l'on obtient le maximum d'effet; on tourne la boîte du multiplicateur jusqu'à ce que l'aiguille soit déviée de 20° à 25° avant de commencer les expériences, et l'on dirige le courant de manière que l'aiguille rétrograde vers zéro et ne dépasse pas 25° à 30° de l'autre côté. Dans le cas où elle dépasserait cette limite, on ferait passer le courant dans un fil métallique suffisamment long pour diminuer son intensité de manière à obtenir une déviation qui ne dépassât pas la limite assignée. Si l'on ne prenait pas ces précautions, il serait impossible d'observer de faibles différences dans l'intensité du courant, attendu que plus la déviation est considérable, plus le courant agit obliquement sur l'aiguille, et moins cette déviation augmente par l'effet d'un accroissement d'intensité.

Aussitôt que l'aiguille aimantée est dans une position fixe d'équilibre, on retire la sonde de la partie explorée, et l'on plonge la soudure correspondante dans un bain d'eau, dont on élève la température jusqu'à ce qu'on ait une déviation plus grande de quelques degrés que celle qui a été précédemment obtenue. On laisse refroidir l'eau

lentement, et on détermine avec un excellent thermomètre la température exacte correspondante à cette déviation, laquelle est précisément celle du milieu où se trouvait primitivement la soudure, puisqu'elle produit le même effet thermo-électrique.

Nous préférons déterminer la température par abaissement plutôt que par élévation, attendu que, lorsque le refroidissement est lent, on est plus certain que la soudure et le thermomètre ont sensiblement la même température à l'instant où l'on observe.

Pour éviter que le refroidissement dans l'air des parties non immergées de l'aiguille ne donne des résultats au dessous de leurs véritables valeurs, on passe les bouts libres dans des enveloppes de laine ayant la forme de gaine, comme l'indique la figure (2); cette précaution n'est pas toujours suffisante, surtout quand la température de l'air est au dessous de 10°; dans ce cas, le refroidissement se fait sentir sensiblement : de là la nécessité d'opérer autant que possible dans un milieu où la température est au moins de 15°.

L'aiguille devant être détachée souvent du fil du multiplicateur, on doit adopter un mode de jonction qui permette d'effectuer facilement leur réunion et leur séparation. L'expédient suivant est celui qui nous a paru le plus simple : on contourne les deux bouts du fil du multiplicateur en spirales *a* et *b*, figure (3), dont l'ouverture est assez petite pour que les extrémités de l'aiguille puissent y être retenues avec force après l'insertion. On nettoie souvent l'intérieur des spirales en y passant un petit morceau de bois effilé, et l'on frotte de temps à autre les deux bouts de l'aiguille avec du papier

préparé à l'émeri, pour enlever les corps étrangers qui pourraient adhérer à la surface.

La méthode expérimentale que nous venons de donner, est à la vérité très simple, mais elle exige l'emploi de la glace, ce qui ne permet pas d'opérer dans une foule de localités; de plus elle donne les résultats à un demi-degré près, appréciation qui n'est pas suffisante dans une foule de cas, comme nous le verrons plus loin. Ce défaut de sensibilité tient à la trop grande différence entre les températures de deux soudures; à la vérité, on peut la rendre très faible, opérant avec deux aiguilles semblables, réunie par un fil de fer, figure (3), et plaçant les deux soudures dans deux parties différentes du corps animal, dont on connaît la température de l'une d'elles; mais les effets électro-chimiques qui en résultent troublent tellement les résultats, que les personnes qui ne sont pas habituées à les distinguer des effets thermo-électriques, peuvent être induites en erreur. On peut, à la vérité, recouvrir la surface des aiguilles de plusieurs couches de vernis à la gomme laque; mais le frottement qu'elles éprouvent pendant leur introduction suffit pour l'enlever promptement, de sorte que l'on retombe dans le premier inconvénient.

On évite les effets électro-chimiques en maintenant une des soudures dans la bouche d'une personne, tandis que l'autre est portée successivement dans les milieux que l'on veut explorer; la personne qui se prête à cette manœuvre doit s'habituer à respirer par le nez pour ne pas introduire de l'air froid dans la bouche, et s'attacher à ne pas changer de place la soudure. Ces deux précau-

tions sont indispensables à prendre, si l'on veut avoir une température sensiblement constante. La température de la bouche éprouvant des variations presque continuelles, il est indispensable de la déterminer de temps à autre avec un excellent thermomètre indiquant des cinquièmes de degré.

On doit avoir l'attention de ne jamais diminuer la longueur des fils, afin que des déviations égales correspondent toujours à des courans égaux en intensité. La forme des aiguilles de la première espèce exige que l'on perfore de part en part les parties animales, afin de rendre libres les deux bouts, qui doivent être mis en communication avec le multiplicateur; mais il est des cas où cette perforation n'est pas possible, lorsqu'il s'agit, par exemple, de déterminer la température de l'œsophage, de l'estomac, du tube intestinal; il faut alors avoir recours à un autre système d'aiguilles qui ont la forme des sondes, dont on fait usage en chirurgie, et dont on prendra facilement une idée en jetant les yeux sur la figure (4); chaque aiguille ou sonde est formée de deux parties longitudinales, l'une en platine ou en cuivre, et l'autre en acier, terminées l'une et l'autre en pointe et soudées sur une étendue d'une ligne seulement, à la pointe même; tous les autres points sont séparés par une membrane isolante et résistante, telle que celle qui recouvre le dos d'une plume; cette membrane adhère aux métaux à l'aide d'un mastic élastique que l'on remplace de temps à autre quand il commence à se détacher; les deux extrémités libres de cette aiguille sont mises en communication, comme à l'ordinaire, avec le multiplicateur et les expériences se font comme il a été

la forme de la sonde varie suivant l'usage
lestine, c'est-à-dire suivant la cavité où la
quelle elle doit être introduite; les figures
entent des sondes droite et courbe. On a
indre, avec ces sondes, que la membrane
quelque part, et que les deux fractions de
munique nt en d'autres points qu'à la son-
'assurer s'il y a ou non des contacts par-
ge la pointe de l'aiguille dans une masse
outes les parties ont sensiblement la même
On observe alors la déviation de l'aiguille
is l'on continue à enfoncer l'aiguille dans
plusieurs centimètres, et si la déviation
s, on est assuré que les deux métaux ne se
'à leur extrémité; s'il en était autrement,
changerait.

fois que l'on opère avec différentes aiguil-
s'assurer préalablement qu'elles ont toutes
tes avec des métaux, provenant du même
r la moindre hétérogénéité modifie les effets
triques. Nous ferons observer aussi qu'on
rop prendre de précautions pour étudier la
multiplicateur lorsqu'il a une grande sensi-
ourt le risque, sans cela, d'attribuer à des
culières des effets qui dépendent de causes
exemple, quand l'aiguille garde parfaite-
o, on est en droit d'admettre que tout est
de chaque côté, et cependant il n'en est pas
si; on observe quelquefois que l'aiguille se
oin d'un côté que de l'autre, par l'action du
nt, selon qu'il chemine dans un sens ou dans

un autre; cet effet tient à ce que le système des deux aiguilles est tellement astatique qu'il obéit à des influences magnétiques même éloignées, en vertu desquelles il tend à se diriger plus facilement d'un côté que de l'autre, selon que ces influences s'exercent par attraction ou par répulsion ; on doit mettre à profit cette circonstance pour diriger convenablement le courant.

Nous ajouterons encore que, lorsque l'aiguille étant déviée d'un certain nombre de degrés, on veut étudier de faibles changemens dans la température, et par suite dans les effets thermo-électriques ; il faut diriger le courant de manière à ramener l'aiguille vers zéro, par la raison qu'il agit avec d'autant plus de force, que sa direction est moins oblique par rapport à celle de l'aiguille.

La température de la bouche peut servir, faute de mieux, de terme de comparaison ; mais l'on a toujours à craindre des variations assez fréquentes qui dépendent de la manière dont la soudure est placée : aussi doit-on rejeter ce moyen toutes les fois que l'on se livre à des recherches délicates. Cependant il y a un moyen de vérification que nous ne devons pas omettre de rapporter.

On opère d'une manière inverse, c'est-à-dire que l'on place la soudure de la seconde aiguille, et celle qui se trouve être en contact avec la bouche, dans la partie dont on cherche la température. Si les résultats sont les mêmes, on est alors certain de leur exactitude ; dans le cas contraire, on cherche d'où peut provenir la différence, et l'on continue à expérimenter jusqu'à ce que l'on soit parvenu à l'égalité absolue.

Après bien des tentatives, nous avons fini par adopter

l'appareil figure 7, qui a l'avantage de procurer une température fixe. On prend un petit tonneau AA en bois, revêtu intérieurement d'une feuille de plomb, muni d'un couvercle mobile, également en bois, percé au centre d'une ouverture circulaire, par laquelle on introduit un thermomètre, et d'une ouverture longitudinale, destinée à passer l'aiguille dont la soudure doit être maintenue à une température fixe que nous portons à 36° quand il s'agit des mammifères. Ce même couvercle est percé encore de plusieurs autres ouvertures circulaires, par lesquelles passent des tubes, dont nous indiquerons plus tard l'usage.

On commence par mettre de l'eau à 50° dans ce tonneau, qui, en s'échauffant, fait descendre la température au degré voulu. On place ensuite ce tonneau dans un autre BB, dont la hauteur est un peu plus grande, puis on y verse de l'eau chaude à 40°. Cette température a été trouvée suffisante, pour que le thermomètre du tonneau intérieur ne baisse pas sensiblement quand elle descend d'un degré ; cette enveloppe extérieure est destinée à empêcher la déperdition de la chaleur dans le tonneau intérieur ; maintenant il faut s'arranger pour que l'eau du tonneau extérieur conserve sensiblement la même température à un degré près ; deux moyens peuvent être employés pour cela : le premier est de réchauffer de temps à autre le bain extérieur en y versant de l'eau plus chaude au moyen d'un tube *tt* ; on enlève en même temps la même quantité d'eau que celle qui y a été introduite. Cette manœuvre, qui est assez pénible, peut être remplacée par l'emploi de l'appareil suivant, qui permet de régulariser l'entrée de l'eau chaude et la sor-

tie de l'eau dont la température est plus basse de 1 à 2 degrés.

On place sur un trépied TT, à peu de distance des deux tonneaux, un troisième vase *cc* en fer blanc; de ce tonneau part un tuyau *tt* en cuivre, muni d'un robinet *rr*; ce tuyau descend jusqu'au fond du tonneau BB; un autre robinet RR est adapté à la partie supérieure. Après avoir versé de l'eau à 38 ou 40 degrés dans le tonneau *cc*, on ouvre le robinet *rr* pour porter de l'eau chaude dans la partie inférieure de BB; cette eau, en montant dans la partie supérieure du bain, le réchauffe dans toutes ses parties; puis l'on ouvre le robinet RR pour donner écoulement à une quantité d'eau égale à celle qui entre. Avec un peu d'habitude, et en consultant souvent le thermomètre, on parvient à obtenir la température constante dont on a besoin dans le tonneau AA. Une des aiguilles *abc* est placée dans le tonneau AA, et l'autre *a'a'* dans un muscle quelconque; puis les bouts *a'a'* sont mis en communication avec le multiplicateur GG. Il s'agit d'abord de construire la table des températures: supposons que la température de l'une des soudures soit maintenue à 36°, on plonge l'autre soudure dans un vase d'eau dont on fait varier la température depuis 30°, par exemple, jusqu'à 45°, si l'on veut expérimenter sur tous les mammifères; on note, dans chaque cas, la déviation correspondante. L'ensemble de ces observations suffit pour donner sur-le-champ la température correspondante à une déviation donnée.

Nous possédons maintenant les moyens nécessaires pour explorer la chaleur dans toutes les parties animales

CHAP. III. — *De la chaleur animale.*

Nous avons déjà dit que la sonde, introduite dans une partie quelconque du corps, n'accusait la température propre à cette partie, qu'autant que la déperdition de la chaleur, le long de la sonde, était réparée immédiatement; condition qui était remplie toutes les fois qu'elle était d'un petit diamètre; mais il est nécessaire encore d'examiner jusqu'à quel point l'introduction d'un corps étranger dans un muscle, un tissu ou un organe quelconque, peut modifier sa température en y excitant une inflammation passagère.

Nous ferons d'abord remarquer que si une partie de la chaleur, accusée par les effets thermo-électriques, provenait de l'irritation produite par l'introduction de l'aiguille, cette chaleur devrait être d'autant plus forte que l'aiguille serait plus grosse. Les expériences suivantes montrent qu'il n'en est pas ainsi.

Les deux soudures de deux aiguilles, fer et cuivre, d'un demi-millimètre de diamètre, ayant été placées, l'une dans la bouche d'un jeune homme de vingt ans, l'autre dans le muscle biceps brachial d'un autre jeune homme, on obtint une déviation de 8 degrés en faveur du muscle biceps, ce qui annonçait une différence de 0°,8 de température centigr. entre la température du muscle et celle de la bouche, attendu qu'un degré de déviation correspondait à un dixième de degré de température centigrade. Le résultat fut encore le même en opérant avec deux autres aiguilles d'un millimètre de diamètre, et avec des aiguilles plus grosses encore, la déviation ne

varia pas pendant dix minutes. Nous voyons par là que la présence des aiguilles dans les muscles et autres parties du corps ne paraît pas modifier sensiblement leur température; il est facile de concevoir ce fait. Les aiguilles, lors de leur introduction, écartent seulement les parties et n'y produisent par conséquent aucun désordre capable de troubler leur arrangement organique et de modifier leur température.

Passons aux expériences; les méthodes expérimentales étant connues, nous nous bornerons à rapporter les résultats obtenus sur trois personnes et sur plusieurs chiens. Nous désignerons la première personne par A, la seconde par B, la troisième par C; les deux premières étaient âgées de vingt ans et la dernière de cinquante-cinq ans.

e série d'expériences. — Température de l'air 12° centigrades.

ATION ARTIE.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	DIFFÉRENCE.
ial de A . .	36°,53	1°,83
ire adjacent	34°,70	
. . . .	36°,80	
ial de B . .	36°,83	1°,38
ire adjacent	35°,45	
. . . .	36°,70	
. . . .	36°,77	1°,44
ire	35°,33	
. . . .	37°,00	
noir.		
isseur de la		
. . . .	38°,40	1°,40
ire du cou .	37°,00	
. . . .	38°,50	
. . . .	38°,40	
chien.		
cuisse . . .	38°,00	
. . . .	37°,00	
. . . .	38°,10	

Deuxième série d'expériences. — Température de l'air 12° centigrade.

DÉSIGNATION DES PARTIES.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	DIFFÉRENCE.
Biceps de B.	36°,83	1°,25
Tissu cellulaire	35°,58	
Le mollet	36°,90	
Bouche	37°	
Biceps de C.	36°,90	[illegible]
Tissu cellulaire	35°,33	
3e expér. — *Chien noir déjà soumis à l'expérience.*		
Muscle de la cuisse . . .	38°,60	

Troisième série d'expériences.

DÉSIGNATION DES PARTIES.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.		DIFFÉRENCE.
Bouche de B.	36°,85		
Bouche de A	36°,95		
Bouche de B.	37°,0	mesuré au thermom.	
Deuxième expérience.			
Biceps de B	37°,10		1°,62
Tissu cellulaire	35°,48		
3e expér. — *Carpe (cyprinus carpio).*			
Diverses régions.	13°,50		0°,50
Eau	13°,00		

…ième série d'expériences faites avec les sondes à … branches, dites aiguilles de deuxième espèce.

…SIGNATION DES PARTIES.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	DIFFÉRENCE.
…le B à 3 centimètres …ofondeur.	36°,75.	
…l du mollet, 4 cen- …res de profondeur.	36°,75	
…ellulaire adjacent, …timètre de profon-	34°,50	2°,25
…d pectoral, à 4 centi- …s de profondeur. .	36°,75	
…ellulaire adjacent, …timètre de profon-	34°,50	2°,25
…r. — *Jeune griffon …moyenne taille.*		
…d pectoral, à 4 cen- …es de profondeur.	38°,25	
…llulaire, à 1 centi- …de profondeur. . .	37°,50	0°,75
…ième expérience *sur B.*		
…3 centimètres ½. .	36°,50	
…llulaire.	34°,50	2°,00
…. — *Sur un chien.*		
…le la cuisse. . . .	38°,50	
…llulaire de la cuisse	37°,95	0°,55
…on.	38°,50	
…n	38°,50	

Cinquième série d'expériences avec les deux mu plicateurs.

DÉSIGNATION DES PARTIES.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	OBSERVA
Chien caniche.		La tempé baissé subi de plusieurs et quelques tes après l n'existait pl
Muscle de la cuisse. . . .	38°,25	
Poitrine.	38°,85	
Le cerveau. On a pratiqué dans le crâne deux couronnes de trépan pour laisser passer les deux bouts de la sonde.	38°,25	

Nous tirons les conséquences suivantes des ré consignés dans les tableaux précédens ; 1° il exis différence bien marquée entre la température des cles et celle du tissu cellulaire dans l'homme et le maux, qui paraît dépendre de la température exté de la manière dont l'individu est vêtu ou recouv de plusieurs autres causes sur lesquelles nous l'occasion plusieurs fois de revenir. Cette différenc l'homme varie de 2° 25, à 1° 25 en faveur des mu Les corps vivans se trouvent donc dans le cas d'un inerte, dont on a élevé la température et qui est à un refroidissement continuel de la part du dans lequel il se trouve ; ce refroidissement se fa tir d'abord à la surface, puis gagne successivem couches intérieures jusqu'au centre, suivant des l l'analyse mathématique a déterminées ; mais cor

les pertes sont-elles réparées insensiblement dans l'homme et les animaux, c'est ce qu'on ignore. Nous espérons que nos méthodes d'expérimentation pourront servir à éclairer la physiologie à cet égard ; 2° la température moyenne des muscles de trois jeunes gens de vingt ans a été trouvée d'environ 36°,77 centigrades.

Comparons ce résultat aux nombres qui ont été adoptés par plusieurs physiciens et physiologistes pour la température moyenne du corps humain.

J. Davy, chaleur humaine.................. 36°,66
Desprez, température moyenne de 9 hommes âgés de 30 ans ..... 37°,14
— — de 4 hommes âgés de 68 ans .... 37°,13
— — de 4 jeunes gens de 18 ans .... 36°,99
Hunter, température du rectum d'un homme bien portant entre 36°,10 et 36,66

Notre résultat est à peu près la moyenne des valeurs trouvées par John Davy et Desprez, avec le thermomètre, instrument dont l'emploi est très restreint comme nous l'avons déjà dit, et qui n'accuse pas immédiatement la température du milieu dans lequel on le plonge.

3° La température moyenne des muscles de plusieurs chiens, est de 38°,30, tandis que M. Desprez assigne pour la température du même animal 39,48 ; la différence est de plus d'un degré, mais nous pouvons assurer d'après de nombreuses expériences, que nous n'avons jamais trouvé un nombre aussi fort. Il est probable que cette différence tient à des causes accidentelles dont M.

Desprez n'a pu tenir compte. Nous devons faire remarquer que la température des muscles éprouve des changemens notables en raison de l'état de santé de l'individu et de diverses causes excitantes. C'est là où l'on peut trouver l'explication des petites variations que l'on observe fréquemment entre les résultats obtenus sur le même individu dans deux expériences différentes.

Dans le chien la température de la poitrine, celle de l'abdomen et du cerveau est sensiblement la même et égale à celle des muscles; nous considérons toujours le chien dans l'état sain. Un fait digne de remarque et que nous avons consigné dans le tableau de la cinquième série d'expériences, c'est que l'appareil ayant accusé 38,25 pour la température du cerveau, cette température baissa subitement de plusieurs degrés, et quelques minutes après l'animal n'existait plus.

5° La carpe ordinaire (cyprinus carpio) ne nous a donné qu'une différence d'un demi-degré entre la température de son corps et celle de l'eau en faveur de la carpe.

La température des muscles, avons-nous dit, éprouve des changemens en vertu de plusieurs causes physiques; nous allons en citer quelques unes. Parmi les principales nous distinguerons les contractions, le mouvement et la compression: supposons que l'une des soudures soit maintenue à une température fixe de 36 degrés et que l'autre soit placée dans le muscle biceps brachial, le bras étant tendu, l'aiguille aimantée est déviée de 10° environ si l'on ploie alors l'avant-bras de manière à contracter le muscle, la déviation augmente aussitôt de 1 à 2 degrés. On attend que l'oscillation et son retour soient achevés,

et à l'instant où elle recommence ou plie de nouveau le bras, afin de donner une nouvelle impulsion à l'aiguille aimantée. En continuant ainsi, on finit par obtenir une déviation de 15 degrés qui donne une différence de 5 degrés avec la déviation primitive, laquelle différence correspond à une augmentation d'un demi-degré de température centigrade. Cette expérience qui a été répétée un grand nombre de fois, prouve donc que les contractions jouissent de la propriété d'augmenter la température des muscles. Pour bien observer cet effet, l'appareil doit accuser des dixièmes de degré de température.

Une des soudures se trouvant toujours dans le muscle biceps, si, avec le bras correspondant on scie pendant 5 minutes un morceau de bois, la température monte d'une quantité notable qui va quelquefois jusqu'à un degré. L'agitation, le mouvement et en général tout ce qui détermine un afflux de sang, tend donc à élever aussi la température des muscles; mais est-ce là la seule cause? le système nerveux ne joue-t-il pas aussi un rôle; c'est ce que nous examinerons dans un autre mémoire.

La compression d'une artère diminue au contraire la température des muscles situés au delà du vaisseau adjacent. La soudure se trouvant encore dans le muscle biceps ou mieux encore dans le muscle de l'avant-bras, si l'on comprime fortement avec la main l'artère humérale, le mouvement de l'aiguille aimantée annonce immédiatement un abaissement de température de quelques dixièmes de degré.

Dans un autre mémoire nous donnerons la température du sang artériel et du sang veineux, ainsi que celle des diverses parties du corps de l'homme et des animaux;

qui ne sont pas à l'état normal; on pourra juger alors de quelle manière l'état pathologique modifie la chaleur propre à chacune de ses parties.

Les expériences dont nous venons de rapporter les principaux résultats n'ont pu être faites qu'avec le concours de personnes dévouées à la science qui n'ont pas craint de se prêter à nos investigations. Nous devons citer entre autres MM. Burguières et Séguin, et le fils de l'un de nous, tous trois élèves externes à l'Hôtel-Dieu, lesquels ont fait preuve en même temps de zèle, de dévouement et d'intelligence.

Analyses de plusieurs Principes immédiats. Action de l'Acide nitrique et sulfurique sur quelques Substances organiques. Preuve évidente que la Formule de l'Ether isolé est différente de celle de l'Ether en combinaison.

PAR J.-P. COUERBE.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 6 juillet 1835.

Depuis le travail que j'ai publié sur la méconine, personne n'a écrit sur le même sujet; mais l'histoire de l'opium s'est enrichie de plusieurs faits; des substances ont été découvertes et étudiées, telle que la codéine; d'autres ont été annoncées seulement et sont restées

sans étude, telle que la paramorphine; toutes ces nombreuses recherches prouvent qu'il n'est guère de produit végétal qui ait plus occupé les chimistes que l'opium; tous les jours encore il n'est pas un fabricant qui, ayant à traiter ce produit pour en retirer la morphine, ne fasse des observations plus ou moins curieuses et suivies : de sorte qu'on ne peut guère prévoir à quelle époque enfin l'étude de ce produit sera complète.

On trouvera peut-être monotone de revenir tant et tant de fois sur le même sujet; j'avoue qu'il est en effet assez ennuyeux pour celui qui écrit de se traîner sans cesse sur la même idée; mais lors de mon premier travail sur la méconine, la rareté des matières m'empêcha de prendre le langage de la conviction. Je ne pus donc présenter, dans certains paragraphes, que des probabilités; de là des lacunes que je promis de combler dès que des circonstances favorables s'offriraient à moi. Aujourd'hui que je puis reprendre mes premières expériences, je viens tâcher de répondre à mes promesses.

Depuis le dernier travail de M. Robiquet sur l'opium, nous n'avons hérité d'aucune observation bien importante. Il y a bien eu çà et là dans le Journal de Pharmacie quelques notes imprimées; mais, à l'exception de quelques analyses qui nous ont mieux fixé sur le rapport des principes constituans de certaines substances immédiates, le reste doit être considéré comme étant sans intérêt scientifique.

Plusieurs chimistes en France ont douté de l'existence de la méconine dans l'opium. M. Robiquet est celui de tous qui a le plus manifesté cette manière de voir, non

pas dans ses écrits, mais dans ses savantes conversations; ces idées semblaient être corrobbrées d'ailleurs par les recherches des fabricans étrangers qui lui ont écrit qu'ils rencontraient bien la codéine, mais qu'ils ne trouvaient pas la méconine ni la narcotine. Je ne sais vraiment comment expliquer la difficulté que ces divers fabricans éprouvent à retirer ces matières lorsque je les extrais avec autant de facilité. Aujourd'hui la préexistence de la méconine dans l'opium n'est plus douteuse; la quantité que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en est une preuve évidente, et contre laquelle toutes sortes d'argumens métaphysiques viennent s'émousser.

Les principes immédiats de l'opium se retirent tous par des procédés particuliers, procédés qui diffèrent les uns des autres par des nuances dépendantes des propriétés mêmes de ces principes. Lorsque j'ai écrit sur la méconine, plusieurs substances n'étaient pas encore connues, telle que la codéine, si singulière par le roman thérapeutique dont elle a été le sujet, etc. D'un autre côté, nous ne possédions pas encore le procédé de M. Grégory pour retirer la morphine de l'opium sous forme de muriate. Il devenait donc important de savoir si, sans changer l'ordre d'analyse proposé par Grégory, on pourrait retirer tous les principes connus de l'opium. Il devenait curieux de s'assurer de ce fait; car il peut nous dire si ces diverses matières préexistent ou ne préexistent pas. En effet, si, comme l'ont pensé quelques chimistes, ces substances sont éphémères, si elles doivent être attribuées au mode de traitement, aux agens que l'on emploie pour les retirer, il en résulte qu'en

changeant le mode de traitement et les agens, on doit laisser échapper toutes ces substances ou en produire de nouvelles.

Avant de nous occuper de l'extraction des matières qui font le sujet de ce mémoire, je vais successivement les passer en revue, non point dans toutes leurs propriétés ; ce serait entièrement inutile, car tout ce qui a été écrit sur ce sujet me paraît assez exact. J'aurai occasion au contraire de revenir sur leur composition avec le plus grand soin.

De la Méconine.

Depuis long-temps j'étais désireux de revenir sur mon premier travail ; mais éloigné des fabriques, j'avais été obligé d'abandonner cette idée. J'ai donc profité du peu de temps que j'ai passé chez M. Quesneville pour faire une nouvelle étude de l'opium et de quelques uns de ses principes. Ce sont les observations les plus importantes, celles qui touchent de plus près la science, que je vais exposer dans ce mémoire.

La méconine est une substance neutre non azotée, dont la composition en centièmes se rapproche beaucoup de celle de la picrotoxine ; elle peut même se placer à côté d'elle, car toutes deux ne contiennent pas trace d'eau de cristallisation. Un gramme de méconine maintenu long-temps en fusion n'a rien perdu de son poids.

On doit se rappeler que, lorsqu'on traite cette matière par l'acide nitrique et par le chlore, elle se transforme en deux produits nouveaux et acides ; ce sont

surtout ces deux acides qui avaient besoin d'un nouvel examen sous le rapport de leur composition. Nous y reviendrons plus loin.

Quant à ce qui concerne la composition de la méconine je dois dire que de nouvelles expériences m'ont prouvé qu'elle contient plus de carbone et d'hydrogène que je n'en ai indiqué dans ma première analyse ; on en jugera par les données que je vais présenter :

	Méconine.	Acide carboniq.	Eau.
I.	0,500	1,116	0,230
II.	0,343	0,768	0,158
III.	0,410	0,915	0,188
IV.	0,500	1,130	0,235

La moyenne de ces quatre analyses donne p. 100.

Acide carbonique.	2,241	contenant carbone..	61,965
Eau............	0,462	hydrogène	5,128

Résultats qui correspondent à

5 at.	carbone.....	382,190
5	hydrogène...	31,200
2	oxigène.....	200,000

Nombres qui reviennent pour l'analyse calculée :

Carbone.......	62,307
Hydrogène.....	5,086
Oxigène.......	32,607

Dans la première analyse j'avais pris la formule $C^9 H^9 O^4$. Si nous doublons celle ci-dessus, nous observerons que l'oxigène ne change pas, et qu'elle offre

juste 1 atome de chaque élément combustible de plus. Le rapport entre l'hydrogène et le carbone est donc resté le même.

La composition de la méconine étant connue, il me reste à déterminer celle de l'acide méchloïque et de l'acide que l'on obtient en traitant la méconine par l'acide nitrique ; acide qui cristallise si bien et qui est d'une belle couleur citrine. Ce corps recevra le nom d'acide *hyponitroméconique*, par la raison que sa composition peut se représenter par 1 atome de méconine ayant perdu 1 atome d'hydrogène, et 1 demi-atome d'acide hyponitrique.

De l'acide hyponitroméconique.

J'ai dit, *Annales de chimie et de physique*, tom. L, pag. 337, comment on obtient cet acide ; je ne reviendrai donc pas sur sa préparation. Ses propriétés ont été également décrites, de sorte que je ne parlerai ici que de sa composition et de sa capacité de saturation.

L'analyse que j'ai faite de cet acide m'a donné beaucoup moins d'azote que la formule ancienne ; mais si l'on se rappelle avec quelle réserve, avec quelle défiance de moi-même, j'ai donné les résultats de l'analyse, si l'on se rappelle enfin que j'ai dit : « La quantité que j'avais de cette substance acide était de 0gr,515, quantité trop petite pour l'examiner et en faire l'analyse élémentaire ; toutefois j'ai été curieux de voir dans quel rapport pouvaient être les élémens ; mais n'ayant fait qu'une seule analyse, je ne la donne pas comme étant à l'abri de toute erreur, d'autant plus que la matière est

azotée, et que dans ce cas les difficultés d'analyse sont extraordinairement plus grandes. Plus loin, après en avoir donné la formule et en avoir déduit des conséquences peu probables, je m'exprime en ces termes : « Je le répète, rien n'est plus problématique que cette hypothèse, puisque je n'ai pu répéter une analyse qui réclame d'ailleurs tant de soins ; mais me proposant de préparer une nouvelle quantité de méconine, je serai le premier, j'espère, à détruire ou à assurer ces spéculations théoriques par de nouvelles expériences qui me permettront de dévoiler la vérité. »

D'après mes nouvelles analyses je trouve que

463 de substance donnent
853 d'acide carbonique
166 d'eau,

que, 400 donnent
728 d'acide carbonique,
142 d'eau.

La moyenne de ces deux expériences fournit

Carbone.........	50,326
Hydrogène........	3,940

Température, 20° ; pression, 75,

Gaz obtenu......	147 cent. cub.
Résidu...........	17,5 à 17°,

Ce qui donne

Carbone..........	69,336
Azote............	8,934

c'est-à-dire le rapport de 1 : 7,849, ou : : 1 : 8.

Autre analyse. Température, 20°; pression, 76,2.

Gaz obtenu......	281	cent. cub.
Résidu.........	14	à 16°

Le tout ramené à 0 et à 76 pression, la tension de la vapeur d'eau admise dans les calculs, on a carbone 131,496, azote 16,477, ou le rapport de 1 : 7,98, c'est-à-dire presque semblable au précédent.

Si nous partons maintenant de ces données pour établir la composition de l'acide nitroméconique, nous aurons pour composition élémentaire :

Carbone.........	50,326
Hydrogène.......	3,940
Azote...........	6,359
Oxigène.........	39,375

Cette composition correspond à

10 at.	carbone.......	= 764,380
9	hydrogène.....	= 56,400
1	azote.........	= 88,518
6	oxigène.......	= 600,000

En prenant la formule $C^{10} H^{10} O^4$ pour la valeur de l'atome de la méconine, on s'aperçoit aisément que l'acide nitroméconique peut être représenté par de la méconine qui a perdu 1 atome d'hydrogène, combinée à 1 demi-atome d'acide hyponitrique, ce qui permet de formuler cet acide comme il suit : $C^{10} H^9 O^6 + Az O^2$. Si l'on se rappelle maintenant que j'ai dit dans mon premier travail que la combustion s'effectue sans dégagement de gaz nitreux, la réaction sera tout entière

expliquée dans cette formule $C^{10} H^{10} O^4 + Az O^{5\,1}/_2 = C^{10} H^9 O^4 + Az O^4 + H O^{1}/_2$, c'est-à-dire qu'un demi-atome d'acide nitrique en réagissant se décompose en acide hyponitrique qui se combine à la méconine déshydrogénée par le demi-atome d'oxigène qui a donné naissance à de l'eau.

Mais il paraît cependant que le phénomène se produit entre 1 atome d'acide nitrique et 2 atomes de méconine, à moins que nous ne préférions prendre pour l'atome de cette dernière la formule $C^{10} H^{10} O^4 \times 2$, et en voici la raison : c'est que la capacité de saturation de cet acide est précisément le double de la formule $C^{10} H^9 Az O^6$; car j'ai trouvé dans le sel de plomb que l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 12 : 1.

Les acides azotés obtenus par le moyen de l'acide nitrique sur une matière organique sont loin d'être encore parfaitement connus ; la question de leur pouvoir saturant surtout est enveloppée d'obscurités, car l'acide indigotique dans les bases contient, d'après les observations du docteur Buff, quelquefois cinq, six, dix, douze, quinze fois autant d'oxigène que la base ; mais je suis persuadé qu'elle est en rapport avec la quantité d'azote, et que la combinaison la plus vraie est celle qui donne le rapport de 10 : 1. Je ferai observer à cette occasion que l'acide cholestérique a présenté à leurs auteurs des capacités de saturation également très variables.

Une autre observation que je me permettrai de faire encore au sujet de ces bizarres anomalies, c'est qu'il n'est pas très facile d'obtenir toujours purs des acides de ce genre : ce qui me fait avancer cette manière de voir, c'est l'énorme quantité d'azote que j'ai trouvé la

première fois dans l'acide nitroméconique, et qu'il n'est pas possible aujourd'hui de faire de semblables écarts.

Quoi qu'il en soit, cette action de l'acide nitrique est éminemment curieuse en ce qu'elle nous indique que lorsqu'on traite certaines matières organiques par cet agent et qu'elles prennent de l'azote, ce corps semble s'y déposer à l'état d'acide hyponitrique ; je citerai à l'appui de cette manière de voir les acides cholestérique et ambréique, qui, bien que n'ayant pas la même formule, peuvent cependant rentrer dans ces mêmes idées. En effet, l'acide cholestérique a pour formule $C^{13}\ H^{20}\ Az\ O^{6}$, et l'acide ambréique offre une augmentation d'oxigène qui est précisément en rapport avec la quantité d'azote ; car si nous partons du nombre 4 pour l'un et l'autre acide, nous aurons 1 demi-atome d'acide hyponitrique dans le premier et 1 atome et demi dans le second, c'est-à-dire que l'acide cholestérique sera représenté par $C^{13}\ H^{20}\ O^{4} + Az\ O^{2}$, l'acide ambréique par $C^{21}\ H^{35}\ O^{4} + Az^{3}\ O^{6}$.

Une autre remarque que l'on peut faire encore en interrogeant ces formules, c'est que la matière organique qui se forme dans ces deux cas contient 4 atomes d'oxigène combinés à un hydrogène carboné qui, quoique différent, présente néanmoins le même rapport, car 13 : 20 :: 21 : 35, circonstance assez singulière qui rapproche ces deux acides, bien que tout d'abord ils paraissent s'éloigner beaucoup l'un de l'autre.

Il est fâcheux que M. Pelletier, qui a publié la composition de ces acides, n'en ait pas donné l'équivalent d'une manière rigoureuse. La connaissance de ce fait seul peut fixer nos idées à ce sujet, car si, lorsqu'une matière organique neutre, traitée par l'acide nitrique, se décompose, qu'elle perde du carbone et de l'hydro-

gène, comme la cholestérine et l'ambréine, pour f
mer une matière neutre encore, mais capable cepend
de fixer de l'acide hyponitrique sans saturation, il
vrait en résulter que la quantité de base saturée par
acides fût en rapport avec la quantité d'acide hy
nitrique fixée par la matière organique indifférente.

D'après les acides que je viens de prendre pour exe
ple, la matière organique neutre peut varier dans
composition, sans pour cela changer l'ordre des phé
mènes; et encore il est bien des substances qui donn
le même acide, telles que la soie, l'indigo, etc.

A mesure que l'on poursuit ces diverses hypothès
on se trouve tout naturellement conduit à compa
ces sortes de composés à l'acide sulfovinique (1). On
conduit à admettre aussi que l'éther n'aurait pas la mê
formule à l'état libre qu'à l'état de combinaison neutr
comme dans les éthers du troisième genre. Ainsi l'éth
$C^4 H^8 + H^2 O$, qui est un liquide entièrement neut
en présence d'un acide alors qu'il s'y combine à l'ét
naissant, changerait de formule sans changer de compo
tion, et deviendrait $C^4 H^{10} O$ ou oxide d'éthile; que
oxide d'éthile aurait par conséquent une autre forme q
celle de l'éther d'où viendrait son pouvoir basique. I

---

(1) Je présume bien que les chimistes ne penseront pas que je cr
qu'il y a là identité de composition élémentaire, car il leur sera fa
de voir que j'ajoute moins d'importance au nombre des atomes si
ples qu'à la molécule; et, d'ailleurs, si l'on admet que les atomes si
ples n'agissent qu'alors qu'ils sont réunis en groupes, ce qui est p
bable, et que cette molécule agisse ensuite par sa forme et com
élément, on concevra sans peine que $C^4 H^8 H^2 O$, puisse présenter
propriétés analogues à $C^{10} H^{7} O^4$, si dans les deux cas le système
groupement des atomes simples qui constituent la molécule active
le même.

pas problable que si $C^4 H^8 H^2 O$ que je
la forme indifférente se formait pendant la
'acide nitrique sur l'alcool, la décomposi-
rait à l'acide hyponitrique, et qu'alors il se
ı véritable acide nitrovinique, comme dans
écédent. C'est du moins où me conduisent
nces qui, quoique étrangères aux éthers,
rivent tout naturellement. Elles sont d'ail-
d avec tout ce que nous savons sur les acides
).

est vrai que je doive assimiler les acides ni-
es à l'acide sulfovinique, comme la chaîne
ices paraît m'y conduire, je dois comparer
raison les sels qu'ils forment avec les bases
s aux sulfovinates. Ne voit-on pas là en effet
ıement scientifiquement vrai? Aussi je suis
convaincu qu'en chauffant divers sels de ce
rrivera à avoir de véritables éthers d'une
très curieuse et possédant des propriétés
es.

imistes admettent comme moi que l'acide
ıe existe dans ces acides, il est, je crois, bien
voir cette matière neutre indifférente s'oppo-
sociation des élémens de l'acide nitreux et
le rendre apte aux combinaisons salines; elle
lement là d'une manière toute physique, et
lenseur. Aussi lorsque par une cause quel-
rient à changer la nature de ce lien, c'est-à-
ruire, voit-on tout à coup la décomposition

---

t que l'acide hyponitrique en présence d'une base se
stantanément.

s'effectuer souvent avec bruit et fracas ; exemple les carbozatates. C'est là le phénomène d'un hyponitrate inorganique qui vainc une pression, qui se décompose et réduit en gaz la matière végétale.

Il serait curieux pour étendre et compléter ces idées de continuer ces réactions et surtout de bien étudier ces matières qui me paraissent destinées à agrandir le cercle des théories ; aussi je me propose d'examiner ces sortes de composés d'une manière complète.

Je poserai donc en principe et comme pour résumer ce paragraphe que, chaque fois que l'on fera réagir l'acide nitrique sur certaines substances organiques, que de cette réaction résultera une molécule organique de forme indifférente, cette matière s'acidifiera en fixant de l'acide hyponitrique comme dans les acides,

Indigotique,
Nitroméconique,
Cholestérique,
Ambréique, etc.

Si, au contraire, les élémens qui composent la molécule organique se groupent de manière à provoquer l'alcalinité, alors elle se saturera en fixant non pas de l'acide hyponitrique, mais bien de l'acide hyponitreux comme dans l'éther nitrique, etc.

Ce dernier exemple prouve surtout, comme je l'ai dit, que les propriétés dépendent entièrement de la forme de la molécule plutôt que de sa composition ; car $C^4\ H^8\ H^2\ O$, indifférent, devient puissamment basique en prenant la forme $C^4\ H^{10} + O$. C'est un véritable cas d'iosomérie.

Action du chlore sur la méconine.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur la mé-

conine en fusion ; celle-ci absorbe du gaz, elle passe au rouge ou au jaune foncé, et elle s'altère profondément ; il résulte de cette réaction deux produits bien distincts, dont un est blanc, cristallisable ; c'est l'acide méchloïque ; l'autre, d'un aspect résineux jaunâtre, contenant beaucoup de chlore que l'on peut séparer en faisant bouillir le produit avec du carbonate de soude ; ce sont ces deux corps que je vais examiner actuellement.

Le premier, c'est-à-dire la matière blanche cristallisable, que j'ai nommé acide *méchloïque*, à besoin de subir une purification importante qui consiste à le dissoudre dans la potasse et à le précipiter par l'acide nitrique à chaud ; l'acide se présente alors tout à fait blanc, cristallisé en belles aiguilles prismatiques ; soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide.

La méconine n'étant pas azotée, il est évident que l'acide méchloïque ne peut l'être ; aussi son analyse ne m'a présenté aucune difficulté. J'ai obtenu de 300 milligrammes de cet acide

536 d'acide carbonique,
110 d'eau.

Ce qui donne pour 100 :

Carbone..........	49,404
Hydrogène.........	4,070
Oxigène............	46,526

Ces résultats s'accordent avec la formule

C^{14}......	1070,132	=	49,600
H^{14}.....	87,360	=	4,049
O^{10}.....	1000,000	=	46,351

Cette analyse se rapproche beaucoup de celle de l'a cide succinique, dont elle ne diffère que par un demi atome d'oxigène.

Analyse de la résine.

J'ai déjà dit que cette matière était d'une couleu jaune, qu'il fallait la traiter par le carbonate de soud pour enlever le peu de chlore qu'elle retient toujou malgré les lavages. Elle est très abondante dans le m lange.

Ire *analyse.*	Résine.........	0,544
	Acide carbonique.	0,925
	Eau...........	0,188
IIe *analyse.*	Résine.........	0,448
	Acide carbonique.	0,771
	Eau...........	0,150

La moyenne de ces deux expériences donne pour 10

Carbone.....	47,297	$= C^5$....	46,987
Hydrogène...	3,777	$= H^5$....	3,835
Oxigène.....	48,926	$= O^4$....	49,178

Ces deux formules, c'est-à-dire celle de l'acide celle de la résine, n'expliquent pas d'une manière cla l'action du chlore sur la méconine; mais elles en dis assez pour faire voir que le chlore ne se borne pas à s'e parer de l'hydrogène, et qu'il paraît aussi se porter le carbone; se forme-t-il du chlorure de carbone, c' ce dont il m'a été impossible de m'assurer; se serai formé un chlorure d'hydrogène carboné? je l'ignore core. Je dirai toutefois que pendant l'expérience il

blime sous forme d'aiguilles extrêmement déliées une atière légère qui se fond et retombe dans la masse à esure que le dégagement du chlore continue, de sorte que je n'ai pu m'en procurer pour la soumettre à l'analyse. Est-ce une matière nouvelle, ou bien, comme la méconine est volatile, serait-ce elle que le gaz entraînerait? Si c'est une matière nouvelle, l'on conçoit pourquoi mes analyses ne peuvent servir à l'explication des phénomènes.

De la narcéine.

Je n'examinerai point la narcéine dans ses propriétés, mais je crois qu'il est indispensable de revenir sur sa composition. D'après mes nouvelles analyses cette matière contiendrait un peu plus de carbone que n'en indique l'analyse de M. Pelletier : on en jugera du reste par les données que je vais exposer :

	Narcéine.	Acide carboniq.	Eau.
Ire	0,450	0,931	0,270
IIe	0,500	1,029	0,298

La première analyse donne p. 100 :

Carbone.......	57,130
Eau..........	6,606

La deuxième :

Carbone.......	56,906
Hydrogène.....	6,615

Température, 19°; pression, 75,4.

Gaz obtenu.......	159 cent. cub.
Résidu.........	5,8 à 14°.

Autre analyse. Température, 17°; pression, 7!

Gaz obtenu.......	176,2
Résidu...........	6,5 à 16°

en ramenant tous ces nombres à 0° et 0m,76, et ne négligeant pas de tenir compte de la tension d vapeur d'eau, on obtient pour moyenne :

Carbone.........	57,018
Azote...........	4,760
Hydrogène.......	6,637
Oxigène.........	31,585

Cette analyse ne diffère de l'ancienne, publiée M. Pelletier, que dans la proportion plus grande carbone, car pour l'azote et l'hydrogène elle est à de chose près la même.

Ces chiffres amènent la formule C^{14} Az^{1} H^{20} formule qui, calculée en centièmes, donne les noml suivans :

Carbone.......	56,818
Azote.........	4,656
Hydrogène.....	6,626
Oxigène.......	31,900

La narcéine n'est point un alcali ; elle se combi un très petit nombre de corps, de sorte qu'il m'a impossible d'avoir une combinaison convenable et laquelle je pusse compter pour prendre la valeur d molécule et par là limiter le nombre de ses atomes.

Matière nouvelle.

M. Thiboumèry, directeur de la fabrique de produits chimiques de M. Pelletier, variant ses procédés pour précipiter la morphine, s'imagina de traiter l'infusion d'opium par la chaux éteinte ; il obtint par ce moyen une liqueur assez claire et un précipité contenant beaucoup de chaux, qu'il traita par l'alcool et qui lui donna, à sa grande surprise, au lieu de morphine, une matière qui lui parut nouvelle. Cette substance fut envoyée à M. Pelletier, qui s'occupa de son étude et il vit, comme M. Thibaumèry, qu'en effet cette substance était nouvelle. Elle a été annoncée par M. Pelletier sous le nom de paramorphine.

Quant aux liqueurs, elles me furent confiées ; elles étaient très alcalines, rougissaient par l'acide nitrique ; ce qui me fit soupçonner que la morphine qui, comme on sait, est soluble dans les alcalis, devait être toute entière dans ce liquide. Je fis donc passer, pour m'en assurer, un courant d'acide carbonique qui en précipita la chaux et la morphine presque blanche à l'état de cristaux soyeux. Ce fait me parut si intéressant que j'engageai M. Pelletier à le faire connaître ; mais le procédé est resté sans voir le jour. Ayant répété l'expérience chez M. Quesneville avec plein succès, en remplaçant toutefois l'acide carbonique par l'acide hydrochlorique, je crois devoir publier un procédé qui repose sur cette propriété intéressante ; car j'ai obtenu par livre d'opium 10 gros de morphine sulfatisable sans qu'elle eût besoin de passer par la cristallisation alcoolique, et l'on sait que la morphine ne se

sulfatise que difficilement lorsqu'elle n'a pas subi au moins une cristallisation dans l'alcool. Je propose donc ce moyen comme étant mathématique dans les essais d'opium pour doser la morphine qui se trouve blanche du premier coup et exempte de narcotine, ce qui n'a pas toujours lieu par les autres procédés. Ainsi par cette méthode on peut en deux heures faire un essai que l'on ne peut faire en deux jours par les méthodes anciennes.

Quand on voudra retirer la morphine par ce moyen on fera bouillir un instant l'infusion d'opium avec un excès de chaux, et on passera ensuite au travers d'une toile si on opère en grand, et au travers d'un papier dans les essais. En ajoutant un acide ensuite, avec la précaution de ne pas en mettre un excès, la morphine se précipitera.

Revenant à la matière nouvelle que je nommerai thébaïne, elle est parfaitement blanche, cristallise dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'elle cristallise dans l'alcool, elle se présente sous forme de choufleurs ou mamelons à peu près comme du sucre de raisin. Lorsqu'elle cristallise dans l'éther, les cristaux s'isolent, acquièrent un superbe brillant et sont des prismes rhomboïdaux excessivement aplatis.

La thébaïne est fortement alcaline; exposée à la température de 130° elle entre en fusion et ne se fige qu'à 110°. L'on sait que la narcotine n'entre en fusion qu'à 170° et se fige à 130°. La codéine, selon M. Robiquet, se fond à 150°; la morphine à   ; enfin la méconine à 90°. La thébaïne peut donc se distinguer des autres substances par le seul point de fusion. Il est bien im-

portant d'établir cette comparaison, car elle ne possède aucun de ces caractères remarquables dont un suffit souvent pour faire présumer qu'une substance est nouvelle. La codéine est dans le même cas, ainsi que la narcotine; ces diverses matières se caractérisent par des caractères négatifs. Toutefois nous verrons plus loin que celle-ci possède un caractère très sensible et d'un haut intérêt.

La thébaïne perd par la fusion 4 p. 100 d'eau, quantité qui correspond à 2 atomes.

Les acides forts la résinifient et l'altèrent, tandis qu'ils se combinent à elle et forment des sels cristallisables lorsqu'ils sont convenablement étendus. Elle s'électrise par le frottement et l'électricité qu'elle dégage est de nature résineuse; sa poudre est même remarquable sous ce rapport, car, lorsqu'elle vient d'être faite, il est presque impossible de la saisir avec une lame de métal ou avec une carte.

Analyse.

	Thébaïne.	Acide carboniq.	Eau.
Ire	0,500	1,303	292
IIe	0,500	1,300	290

La première expérience donne p. 100 :

Carbone.........	72,058
Hydrogène.......	6,488

La deuxième fournit le même résultat à peu de chose près. Elle égale :

Carbone.........	71,976
Hydrogène.......	6,460

Température, 22°; pression, 76,25.

Gaz obtenu.7. 80 cent. cub. à 9 cent. 2 mill. au dessus du niveau du mercure.

Résidu d'azote. 2,5 à 15°

Cette analyse, calculée avec la précaution de tenir compte de la force élastique de la vapeur d'eau, se réduit à

Carbone.........	33,429
Azote...........	2,953

Température, 20°; pression, 75,5.

Gaz.............	296
Résidu..........	10 à 15°

cette analyse correspond à

Carbone........	131,516
Azote..........	11,718

La première donne pour le rapport de l'azote au carbone : : 1 : 11,32, la seconde : : 1 : 11,23. Nous pouvons donc partir de ces données pour établir la composition de la thébaïne comme il suit :

Carbone.........	71,976
Azote...........	6,385
Hydrogène.......	6,460
Oxigène.........	15,279

		Composition calculée.
C^{25}......	1910,950	71,936
Az^{2}......	177,036	6,664
H^{27}......	168,480	6,342
O^{4}......	400,000	15,058

C'est en effet là la formule de cette matière; car 323 ont absorbés 27 de gaz hydro hlorique sec; 600 en ont absorbé 50, ce qui établit le poids de l'atome en partant de la moyenne à 2677,941 au lieu de 2656,466 qu'indique la formule déduite de l'analyse élémentaire.

De la codéine.

Lorsqu'on considère la composition en centièmes de la thébaïne, de la morphine et de la codéine, on est frappé du rapprochement des nombres. En effet, ces analyses se ressemblent tellement que si nous n'avions pas les formules atomiques on pourrait presque attribuer la différence à des erreurs d'analyses; car souvent des analyses d'une même substance donnent des écarts plus grands. Aussi ai-je fait de nombreuses expériences pour m'en assurer. La formule de la morphine, donnée par Liebig, est rigoureusement exacte; j'ai analysé plusieurs fois cette substance, et j'ai toujours obtenu les mêmes nombres d'atomes; je me souviens de l'avoir également analysée avec le professeur Orfila et avoir encore obtenu les mêmes chiffres. Lorsqu'une expérience faite à des époques très différentes produit les mêmes résultats, elle doit inspirer quelque confiance et entraîner la conviction.

Je n'avais donc qu'à m'assurer de la composition de la codéine: j'ai fait pour cela plusieurs combustions qui me donnent plus de carbone que l'analyse de M. Robiquet n'en indique. En voici les données.

	I.	II.
Codéine	0,400	0,590
Acide carbonique...	1,050	1,322
Eau	0,257	0,325

La première analyse donne p. %.

Carbone.........	72,584
Hydrogène........	7,126

La seconde correspond à

Carbone.........	73,109
Hydrogène.......	7,170

Dans une autre expérience j'ai observé à la température de 23°. pression 76,7.

Gaz........	492
Résidu.....	14,9 à 16°

Données qui produisent, calculs faits :

Carbone........	236,376
Azote..........	16,975

Le rapport de l'azote au carbone se trouve donc être : : 1 : 13,92. Ce n'est pas le même qui existe dans la formule donnée par M. Robiquet, bien que p. % dans les deux cas il y ait la même proportion d'azote. Cette différence provient d'une plus forte proportion de carbone qui se trouve dans la codéine. On m'objectera peut-être que la matière que j'ai analysée n'était pas la même que celle qui a servi aux expériences de M. Robiquet; mais je répondrai que, malgré la quantité de codéine dont je pouvais disposer chez M. Quesneville, et qui m'a paru être de la plus grande pureté, j'ai préféré, afin de ne pas sortir du cercle des mêmes

circonstances, employer celle qui m'avait été donnée par M. Berthemot, qui la préparait chez M. Robiquet.

D'après ces données, la codéine se compose de

Carbone.....	72,846	32	72,660
Azote.......	5,231	2	5,259
Hydrogène...	7,148	39	7,225
Oxigène.....	14,775	5	14,856

La codéine présente un caractère qui la ferait confondre tout d'abord avec la méconine, si cette dernière ne présentait pas ces singulières réactions qui permettent de la distinguer de toutes les autres substances de l'opium; c'est de se transformer en huile dans l'eau bouillante comme la méconine. Que cette dernière présente ce phénomène, cela n'a pas lieu de surprendre, puisqu'elle entre en fusion à 90°. Mais, que la codéine, qui ne fond qu'à 150°, offre le même phénomène, c'est vraiment extraordinaire. En réfléchissant un peu, on découvre bien vite qu'il ne peut pas en être ainsi sans une sorte de décomposition. En effet, je me suis assuré que la codéine se déshydrate dans l'eau bouillante, et que ce n'est qu'alors qu'elle devient fusible à 100°, car c'est là la température de l'eau en ébullition.

De la narcotine.

Les propriétés de la narcotine se confondent tellement avec celles de la thébaïne, que j'ai cherché quelques caractères qui pussent servir à les faire distinguer, de même que la morphine se distingue des autres sub-

stances par le perchlorure de fer, etc. Je suis parvenu à la suite de quelques tâtonnemens, à un résultat qui examiné de près, se rattache à des phénomènes très importans.

L'on sait que l'acide nitrique à froid ne fait éprouver aucun changement de couleur à la narcotine, que l'acide sulfurique se comporte de la même manière ; mais j'ai observé qu'il n'en est pas de même lorsque ces deux acides sont mélangés ; qu'alors la matière et toute la masse acide prennent une belle couleur rouge de sang. Ce caractère est si extraordinairement sensible, qu'à l'aide de la narcotine on peut déceler la présence d'une goutte d'acide nitrique étendue dans une livre d'acide sulfurique ; de sorte qu'en évaluant la goutte à un grain, nous aurons une goutte à trouver dans 9216 gouttes d'acide sulfurique ; mais à ce point de dilution la coloration est si frappante, que je ne crains point de dire qu'on pourrait doubler la quantité d'acide sulfurique et avoir encore une réaction très sensible.

Voulant me rendre compte de ce singulier phénomène, j'ai mis successivement en contact la narcotine avec le protoxide d'azote, le deutoxide d'azote, l'acide nitrique chargé de gaz nitreux, l'acide hyponitrique; mais la matière n'ayant pas changé, j'ai pensé que la coloration pourrait être attribuée à de l'acide nitrique anhydre, qui aurait pu se former sous l'influence de l'acide sulfurique. Cette idée, quoique contradictoire avec ce que nous savons touchant un pareil mélange, m'avait néanmoins souri. Toutefois, ayant réfléchi qu'une diffusibilité aussi grande ne pouvait appartenir qu'à un gaz, et que l'acide sulfurique lui-même

iit aussi entrer pour beaucoup dans le phéno-
en disposant la substance à l'absorption du gaz,
urié les expériences de cette manière : dans un
plein de mercure, j'ai placé de la narcotine en
e, puis, j'ai fait arriver un courant de deutoxide
e ; à l'aide d'une pipette courbe, j'ai porté dans
:lange de l'acide sulfurique essayé d'avance, et
nt a pris une couleur vert-feuille. J'ai répété
:rience avec du protoxide d'azote, et à l'instant
:, le flacon est devenu d'un rouge magnifique. La
ïne se comporte de la même manière. Je pourrai
conclure de ces expériences, que, dans celle où
s employé un mélange d'acide nitrique et d'acide
:ique, c'était à la présence du protoxide d'azote
iit dû le phénomène : cependant, les expériences
'on a faites à ce sujet prouvent qu'un mélange d'a-
nitrique et d'acide sulfurique donne de l'oxigène.
nent concilier ces résultats ? Les essais que je vais
nter prouveront que j'étais ici dans une fausse
, mais qui m'aura conduit néanmoins à connaî-
ıction du protoxide d'azote dans cette condition.
ıe l'on fasse arriver de l'oxigène dans le mélange
ıébaïne et d'acide sulfurique, et on obtiendra
ême couleur rouge observée ; couleur qui, vue
ɔuche mince, donne un reflet safrané. La nar-
e, elle, ne rougit pas immédiatement, elle reste
: ; mais par l'agitation et le temps elle passe au
e. Enfin, on peut encore remplacer l'oxigène par
ıtmosphérique : l'expérience, dans ce cas, réussit
x qu'avec l'oxigène et moins bien qu'avec le pro-

toxide d'azote : d'où il faut conclure que l'azote pre
part au phénomène.

Je vais donner, d'après ces expériences, le table
de coloration que présentent les matières de l'opiu
lorsqu'elles sont agitées dans un flacon avec l'acide s
furique et l'air. L'acide nitrique oxidant tout-à-cou
il n'est pas aussi facile de suivre la marche de l'op
ration. Toutefois, je donnerai aussi les résultats co
rés de son action.

Pour faire l'opération, on prend un flacon de 4 onc
on introduit environ 6 grains de la substance avec de
once à peu près d'acide sulfurique contenant de l'ac
nitrique, et on agite fortement. D'abord, la couleur n'
pas très foncée; mais elle se développe après quelq
minutes de contact. En opérant ainsi, on remarque qu

La thébaïne. rougit à l'instant même en se fonçant plus en plus par le temps; qu'elle p sente un reflet jaunâtre lorsqu'on l'ex mine en couches minces.

La narcotine jaunit d'abord, reste 7 à 8 minutes a cette couleur, puis devient rouge.

La codéine.. prend au moment de l'expérience u couleur verte très faible, qui passe au v violacé au bout de quelque temps.

La morphine prend presque immédiatement une co leur vert-russe.

La méconine ne bouge pas d'abord, mais après 24 he res de contact, elle fait prendre au m lange une superbe teinte rose.

La narcéine se colore immédiatement en rouge d'a jou à peu près.

En opérant avec l'acide sulfurique qui ne contient que des traces d'acide nitrique, on remarque que :

La morphine donne une couleur brunâtre,
La codéine, une couleur verte,
La thébaïne, une couleur jaune-rosée,
La narcotine, rouge de sang,
La méconine, jaune de curcuma d'abord, puis rouge,
La narcéine, couleur chocolat.

Ainsi la narcotine et la thébaïne ont beaucoup d'analogie par les couleurs qu'elles donnent, la morphine et la codéine à leur tour se rapprochent par le même phénomène.

Ces faits, si je ne m'abuse, me paraissent bien dignes d'attention, et me font entrevoir de bien grandes questions. Ne parlent-ils pas en effet en faveur de la non-préexistence des matières colorantes dans les substances d'où on les extrait, comme l'ont pensé et écrit plusieurs chimistes de beaucoup de mérite, et qu'elles sont le résultat d'une oxidation particulière ultérieure. Ne paraissent-ils pas s'accorder avec les dernières et intéressantes observations que M. Robiquet a publiées sur l'orcine? Ne paraissent-ils pas prouver surtout que la formation de l'alizarine est due à un phénomène absolument pareil, puisque cette matière s'obtient du charbon sulfurique de garance? Ces faits enfin ne font-ils pas espérer que l'on obtiendra des matières analogues à l'alizarine, si ce n'est l'alizarine elle-même, en traitant par des moyens de ce genre toutes sortes de bois, écorces ou racines; car je ne vois pas pourquoi la garance, la narcotine, la thébaïne feraient exception, et pourraient

seules produire des matières colorées et cristallisables.

A la suite de ces idées se présentent encore celles-ci : ces matières ainsi traitées après une réaction convenable, peuvent-elles s'isoler, apparaître avec tous les caractères d'une substance pure, et alors conservent-elles des propriétés alcalines, acides, neutres ou colorantes?

Lorsque ces matières ont été dissoutes dans l'acide sulfurique, qu'elles ont été abandonnées ainsi à l'air pendant quelque temps, qu'elles ont pris enfin l'aspect incontestable d'une substance colorante, qu'on vienne à y ajouter de l'eau, souvent la couleur s'évanouit; en versant alors un alcali, on précipite une matière particulière. Ce sont toutes ces réactions, ces matières, l'action des gaz azotés, seuls, ou à l'aide d'autres agens, des acides concentrés que je fais réagir dans différentes conditions sur quelques substances organiques, qui occupent depuis quelque temps mes momens de loisir. Si j'obtiens de mes recherches des faits utiles à la science, je m'empresserai de les mettre au jour.

Si j'ai consigné tous ces faits dans ce mémoire, c'est que j'ai vu qu'ils pouvaient servir à distinguer les matières que l'on retire de l'opium, et que j'ai pensé, qu'en les présentant comme réactifs, j'augmenterai nos moyens d'analyse.

J'arrive maintenant à la question de la préexistence des matières contenues dans l'opium : ici, je ne puis douter un seul instant de la préexistence de la narcotine, puisque, en traitant le marc d'opium par l'éther, ou l'opium lui-même, on enlève cette substance et du caoutchouc. Nous ne pouvons non plus douter de la préexistence de la morphine, car nous avons publié,

M. Pelletier et moi, des réactions de pile, qui ne permettent plus de supposer la formation de cet alcali sans l'influence alcaline; mais il reste à savoir si la narcéine, la méconine, la thébaïne, sont des substances de transformation ou des substances préexistantes. Je n'oserai répondre de la thébaïne; mais, quant à la méconine et à la narcéïne, je suis enclin à penser qu'elles existent dans l'opium, et je me fonde sur ce que j'emploie un procédé, sinon direct, du moins qui n'occasione pas ou qui ne peut occasioner de grandes réactions.

Mais il n'en est pas de même de la codéïne, que j'ai toujours regardée comme une substance de transformation. M. Robiquet, lui, ne l'a jamais pensé; il se fonde, comme moi, sur ce qu'elle s'extrait par un procédé direct. Lisons dans son beau mémoire l'article qui a trait à cette question.

« Voilà donc encore une nouvelle substance trouvée dans l'opium; et on m'excusera, sans doute, si, par une prédilection bien naturelle, je la considère comme plus importante que la *plupart des autres*. Au reste, on en jugera par les motifs que je vais exposer. »

Il est facile, en se reportant à l'époque de ce travail, de comprendre qu'ici M. Robiquet a voulu parler de la méconine et de la narcéïne; mais, ce qui me fait plaisir, c'est que je ne crois pas avoir écrit nulle part que la méconine était une substance importante; cependant, elle a été le sujet d'un long travail plein de faits, qui a mérité les suffrages de l'académie des sciences. Poursuivons les idées de M. Robiquet :

« Je rappellerai d'abord que ce nouveau produit est

obtenu directement et sans avoir passé par toutes les filières qui autorisent à craindre une altération plus ou moins profonde : elle marche de pair avec la morphine, et son extraction n'offre aucune difficulté ; on ne voit donc nulle raison pour émettre plus de doute sur la préexistence de l'une que de l'autre ; de plus, elle est alcaline, etc. » Nous ne pourrons analyser ce paragraphe, qu'après avoir mis en présence le procédé qui donne la méconine avec celui qui donne la codéïne.

J'ai dit que, pour extraire la méconine, on sépare d'abord la morphine par l'ammoniaque ; qu'ensuite, on concentre les liqueurs, qu'on les abandonne pendant quelque temps pour obtenir des cristaux, que l'on exprime et traite par l'éther pour enlever la méconine. Certes, je ne vois ici aucune action brusque, aucun réactif énergique, si ce n'est l'ammoniaque que je n'ai point recommandé de mettre en excès.

Comment M. Robiquet extrait-il la codéïne ? Il emploie d'abord un sel *caustique* (muriate de chaux) ; il obtient par ce moyen du muriate de morphine mélangé de codéïne, qu'il purifie un grand nombre de fois, puis, il décompose par l'*ammoniaque* : la morphine se précipite en partie, et la solution contient de la codéïne, de la morphine, de l'ammoniaque, combinées à l'acide muriatique à l'état de sel triple ; il concentre jusqu'à signe de cristallisation, il ajoute de la *potasse caustique en excès*, et il *chauffe ;* alors seulement se présente une sorte d'huile, qui, en s'emparant de l'eau, se transforme en cristaux de codéïne que l'on reprend par l'éther ou par l'alcool.

Si on m'a bien suivi, on a dû remarquer, comme

moi, que M. Robiquet a fait erreur quand il a écrit, que son procédé était direct. Certes, si c'est là un procédé direct, je puis bien dire que la méconine s'extrait par voie mécanique. C'est là ce que M. Robiquet appelle ne pas faire passer une substance par toutes les filières des métamorphoses, l'influence tout à la fois du *chlorure de calcium*, de l'*ammoniaque*, de la *potasse caustique en excès, de la chaleur*. Pour moi, je trouve dans ces agens une action bien plus que suffisante pour opérer des transformations.

Ceci est d'ailleurs si vrai, que la simple action de l'eau bouillante transforme l'asparagine en aspartate d'ammoniaque, que l'urée subit une décomposition complète sous l'influence de l'alcali, ainsi que tous les corps de l'intéressante classe des amides. Enfin, pour citer une expérience analogue à celle qui donne la codéine, je dirai que du muriate de narcotine décomposé par de la potasse caustique en excès et chauffé avec elle, présente des phénomènes singulièrement analogues à ceux qu'offre la codéine : il se produit, comme dans ce cas, une matière huileuse particulière soluble dans l'eau; mais, je dois le dire, il ne se forme pas de codéïne. Je parlerai plus tard de cette action qui rentre dans celles que j'ai annoncées plus haut. Ainsi, je crois donc, à en juger par le procédé seul, que la codéine est une substance de transformation ; et, envisagée sous ce point de vue, elle présente le plus grand intérêt et gagne en importance.

Analyse de l'opium d'après le procédé de Grégory.

Dans les moyens que je vais exposer maintenant pour

retirer les substances qui sont décrites dans ce mémoire, je m'abstiendrai d'entrer dans de trop longs détails, car c'est une analyse si connue, qu'un tableau suffira pour me faire comprendre.

On épuise, comme de coutume, l'opium par l'eau froide, on passe et on concentre jusqu'à 10°, environ, en hiver : on peut arriver jusqu'à 15 et même au-delà, en été ; on ajoute du chlorure de calcium en dissolution, à peu près 2 onces par livre d'opium, on fait bouillir et on laisse refroidir pour faire cristalliser ; lorsque le tout s'est pris en masse , on soumet les cristaux à la presse. Abandonnons-les un instant et occupons-nous des liqueurs. Ces cristaux contiennent la codéïne et la morphine unies à l'acide chlorhydrique.

Les liqueurs qui sont très noires, de consistance sirupeuse, contiennent les substances suivantes :

Biméconate de chaux,
Morphine pure,
Narcéine,
Thébaïne,
Méconine,
Narcotine pure.

Pour séparer ces matières les unes des autres, on rapproche ces liqueurs jusqu'à consistance de mélasse, et, pour les débarrasser d'une énorme quantité d'une substance noire particulière, que l'on appelle improprement grasse, on les étend d'eau acidulée avec l'acide hydrochlorique. Cette addition amène la matière à la surface du liquide sous forme de réseau très épais que

l'on enlève avec une écumoire. Comme je m'en suis assuré, elle contient beaucoup d'ulmine, sans doute, ce que M. Pelletier appelle acide brun. Les liqueurs ainsi clarifiées, on verse de l'ammoniaque, qui occasione un dépôt noir, contenant :

Morphine,
Thébaïne.

On dessèche ce dépôt, on le pulvérise et on le traite par l'éther bouillant. La thébaïne, quoique peu soluble dans ce liquide, se dissout. On distille l'éther pour avoir la thébaïne qui se présente dans la cornue sous forme de petits cristaux roussâtres; on les purifie en les dissolvant dans l'alcool et le charbon animal. Enfin, pour avoir cette substance parfaitement cristallisée, on la dissout dans l'éther qu'on abandonne à l'évaporation spontanée. C'est celle qui a été obtenue par ce procédé qui m'a servi aux expériences exposées plus haut.

Les liqueurs ammoniacales qui ont produit le précipité que je viens d'examiner, sont concentrées jusqu'en consistance de miel liquide et agitées fortement dans un flacon avec de l'éther. Ce liquide dissout la méconine presque blanche. En distillant l'éther, on obtient cette substance, que l'on reprend par l'eau bouillante pour la blanchir au charbon et la faire cristalliser en longues aiguilles prismatiques. Cette matière se purifie si bien, qu'une seule dissolution suffit.

Lorsqu'on ne veut pas obtenir les autres substances, il n'est pas nécessaire de passer par toutes ces réactions : il suffit, après avoir précipité l'infusion d'opium par le muriate de chaux, de concentrer les liqueurs et de les

traiter par l'éther directement : par ce moyen, on c
tiendra même un peu plus de méconine.

Enfin, lorsque l'éther cesse d'agir, on décante le
quide noir ainsi épuisé, on l'abandonne quelque ten
dans un endroit frais, où il se prend en masse crist
line; on l'exprime, puis on la traite par l'alcool bou
lant : le produit que l'on dissout, dans ce cas, est

Narcéine.

Mais il est bon de dire que, comme cette matière n'
pas soluble dans l'éther, et que les substances noi
qui l'accompagnent sont solubles dans l'alcool,
éprouve quelques difficultés à l'obtenir; toutefois,
employant l'eau bouillante, on arrive à l'avoir très pu

Je ne parle point ici de l'acide méconique, qui
trouve combiné à la chaux à l'état de biméconate
chaux; M. Robiquet a suffisamment traité cette que
tion, et il est inutile que j'y revienne.

Quant au muriate double de morphine et de codéin
on le dissout plusieurs fois dans l'eau bouillante, en
passant au charbon animal pour le décolorer ou le d
composer par l'ammoniaque, qui en précipite presq
toute la morphine et laisse dans la solution la codéi
avec un peu de morphine combinée à l'acide hydrochl
rique constituant alors le sel de Grégory. On purifie
morphine par les moyens connus de tous les chimist

La solution du sel triple est évaporée jusqu'à ce qu'e
paraisse vouloir cristalliser, puis, on y ajoute de la p
tasse caustique en excès, qui précipite la codéine et
tient en dissolution la morphine; on chauffe légèrem
et on abandonne le tout pendant quelque temps; or

ent un jour. La codéine, qui s'était d'abord
:e sous forme d'huile, s'hydrate et cristallise ; on
end, pour la purifier, par l'éther ou par l'alcool.
préférable de la redissoudre dans l'éther, parce
elle contenait de la morphine, ce serait un moyen
de l'en séparer.

à, d'une manière rapide, la description des
s propres à retirer les principes immédiats de
n. C'est en m'y conformant, que j'ai obtenu de
d'opium

1 once de méconine,
1 once ¼ codéine,
6 gros narcéine,
1 once thébaïne,
50 onces morphine.

i'ai point extrait la narcotine, qui se trouve être
ande partie dans le marc d'opium; cette sub-
est assez connue, et son extraction n'offre rien de
le.

s ce tableau, la quantité de codéine est au des-
de la quantité qui paraît se trouver dans l'o-
, en supposant qu'elle y est toute formée ; car, il
que M. Robiquet en extrait jusqu'à 5 onces par
. Cette différence tient très probablement à l'habi-
e l'opérateur, et surtout à la grande habitude que
obiquet a acquise dans l'étude complète qu'il a
de cette matière.

Faits relatifs à l'Histoire de l'Ether;

PAR J. LIEBIG.

L'analyse du phosphovinate de baryte que j'ai faite i y a quelque temps, m'a conduit à regarder l'acide de c sel comme une combinaison d'acide phosphorique e d'éther. Une semblable conclusion doit aussi naturelle ment s'appliquer aux sulfovinates; mais les moyens qu l'on a pris pour autoriser son admission dans cette class de composés, n'ont servi qu'à faire voir qu'une partie d l'eau pouvait être enlevée par la chaleur sans décompo sition. Pendant ce temps, M. Magnus, dans un travai qui lui est particulier, a prouvé que le sulfovinate d baryte est composé suivant la formule : $2\,S\,O^3\,E\,O +$ $2\,H^2\,O + Ba\,O$, et est parvenu à lui enlever, à l'aid de la chaleur, la moitié de l'eau qu'il renferme; d sorte que ce sujet a paru définitivement éclairci. D'aprè les expériences qu'on avait faites jusque-là, on devai considérer le sel sec comme une combinaison d'acid sulfurique de baryte et d'alcool.

A cause d'une petite différence dans les nombres d mon analyse du sel de baryte et ceux de M. Magnu j'avais dû antérieurement soumettre ce sel à de nouvell recherches; elles n'ont point été publiées parce que le résultat était parfaitement d'accord avec ceux de M. Ma nus. Je veux le rapporter ici parce qu'il servira pl tard de base à l'exposition de ma théorie des éthers.

Sulfovinate de baryte.		Acide carbonique.	Eau.
1,900 gr.	ont donné	0,800	0,500
2,000		0,860	0,635
2,500		1,040	0,690
6,400		2,700	1,825

Laissant de côté la détermination antérieure de la baryte, ce sel renferme

Sulfate de baryte.......	54,98
Acide sulfurique.......	18,89
Hydrogène carboné.....	13,52
Eau..................	12,51

Correspondant à la formule

$$S\,O^3 + Ba\,O \ldots\ldots = 54{,}97$$
$$S\,O^3 \ldots\ldots\ldots\ldots = 18{,}89$$
$$4\,C\,H^2 \ldots\ldots\ldots\ldots = 13{,}41$$
$$3\,H^2\,O \ldots\ldots\ldots\ldots = 12{,}79$$

On voit que cette formule est la même que celle que M. Magnus a déduite de ses analyses. Plus récemment, M. Marchand a fait connaître des expériences sur la quantité d'eau que renferme le sulfovinate de baryte, qui paraissent mettre fin à tous les débats qui ont été élevés sur ce sujet. Ce travail présente un double intérêt; d'un côté il prouve l'analogie qui existe dans la composition des sulfovinates et des phosphovinates, et de l'autre il montre d'une manière bien frappante combien, dans les recherches analytiques, on a, en général, peu de raison de recourir aux moyens les plus compliqués avant d'avoir essayé les plus simples; il a

matique. Les cristaux conservent leur transparence et leur éclat. Le sel, ainsi que M. Marchand l'a observé, ne renferme point d'eau de cristallisation, et doit être considéré comme une combinaison d'acide sulfurique, d'éther et de baryte. Il est hors de doute qu'il n'aurait jamais existé le moindre dissentiment sur l'acide sulfovinique, si les chimistes s'étaient renfermés, dès le principe, dans le cercle de leurs expériences. Ces expériences sont donc une parfaite confirmation de l'analyse du sulfovinate de chaux que Sérullas a fait connaître. On voit que si un bon travail reste long-temps méconnu, cela ne peut être pour toujours. M. Marchand met en doute la formation d'alcool dans la distillation du sulfovinate de potasse avec de la chaux vive; cette expérience que M. Mitscherlich rapporte dans son traité n'en est pas moins un fait bien exact; mais il est tout aussi certain qu'il se forme, en même temps que l'alcool, de l'huile de vin et du sulfate neutre d'hydrogène carboné de Sérullas. Si l'on mêle du sulfovinate de potasse avec de l'hydrate de chaux, et que l'on ne chauffe pas au dessus de 200°, on n'obtient que de l'esprit de vin, sans que le mélange se noircisse. Si on se sert de chaux vive au lieu de chaux hydratée, la distillation donne un liquide qui, mêlé avec de l'eau, laisse précipiter du sulfate d'huile de vin; et si l'on donne dès le commencement une forte chaleur, le mélange se noircit, et l'on obtient du gaz oléfiant en même temps que l'esprit de vin et le sulfate d'huile de vin. La formation de l'esprit de vin s'explique facilement par la composition du sulfate d'huile de vin : ce corps renferme deux atomes d'acide sulfurique et de plus $8\,C + 18\,H + O$; en ajoutant à

:ession celle d'un atome d'éther, $4C + 12H$
n obtient $12C + 30H + 3O$, c'est-à-dire
d'éther.

lfovinate de chaux se comporte exactement
e sel de potasse. En le distillant, à l'état an-
vec de la chaux vive, on obtient de l'alcool et
e d'huile de vin; mais s'il est à l'état cristallisé,
ient que de l'alcool.

rtant de la composition de l'acide sulfovinique,
:onduit à quelques expériences qui, si elles ne
précisément bien importantes et bien nouvelles,
t, pour leur élégance, d'être présentées dans un
ii l'on distille à une douce chaleur un mélange de
s de sulfovinate de chaux cristallisé et d'une par-
ide acétique, tel qu'on l'obtient par l'acide sul-
de l'acétate de plomb desséché, on recueille une
quantité d'éther acétique le plus pur possible;
oint de réaction acide, et si on l'agite avec son
d'eau, son volume ne diminue que de 1/6; de
u'on peut en conclure qu'il ne contient pas de
l'esprit de vin.

istillant 5 parties de sulfovinate de potasse avec
s d'acide sulfurique qu'on a étendues d'une par-
u, on obtient de l'éther parfaitement pur. Cette
nce est la preuve la plus évidente, que dans la
osition de l'acide sulfovinique, à une haute tem-
re, il se forme de l'éther, et que c'est lui qui le
: dans l'opération ordinaire de sa préparation.
l a fait anciennement cette expérience et en a tiré
mes conclusions.

obtient également de l'éther acétique pur en chauf-

fant de l'acide phosphovinique concentré avec de l'acétate de potasse.

Acide éthérosulfurique. On sait qu'en combinant de l'acide sulfurique anhydre avec de l'alcool ou de l'éther M. Magnus a découvert deux nouveaux acides qui ont la même composition; l'un d'eux se décompose très facilement par la chaleur, et fournit un autre acide dont la stabilité est de beaucoup plus grande. Dans le dessein de découvrir si ces deux acides éthérosulfuriques n'ont pas une composition semblable à celle des acides hypobenzoylosulfuriques que M. Mitscherlich a découverts, j'ai fait quelques expériences que je vais rapporter.

Lorsque l'on fait passer de l'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool en excès, on ne peut empêcher qu'il ne se forme de l'acide sulfovinique avec de l'acide éthérosulfurique; si le liquide ayant été tenu aussi froid que possible, est mêlé avec de l'eau et saturé avec du carbonate de baryte, on obtient un mélange de sulfovinate de baryte et du nouvel éthérosulfate de cette même base. Au lieu d'alcool, j'ai employé de l'éther pur; et comme ainsi que M. Magnus l'a remarqué, il se forme dans cette opération une quantité considérable d'huile de vin laquelle, par sa dissolution dans l'eau, fournit également de l'acide sulfovinique, il est facile de concevoir que l'on ne pourrait jamais obtenir purs les nouveaux sels de baryte, lors même qu'on éviterait toute élévation de température. Je vais décrire la marche que j'ai suivie comme étant avantageuse dans la préparation de ces composés; je commencerai par cet acide éthérosulfurique et ses combinaisons qui se distinguent des autres par leur stabilité et une décomposition moins facile. De l'éther a

été saturé à o°, d'acide sulfurique anhydre; on n'a pu cependant empêcher qu'il ne se produisît de l'acide sulfureux. La liqueur sirupeuse a été mêlée avec un volume d'éther égal au sien; puis on y a ajouté quatre fois son volume d'eau; par quoi l'éther s'est séparé de la liqueur, et avec lui, en grande partie, l'huile de vin qui y est soluble. Le liquide aqueux et acide a été ensuite mis en ébullition pendant trois heures, en remplaçant constamment l'eau qui s'évaporait. Il s'est dégagé au commencement de l'ébullition, de l'éther et de l'acide sulfureux, et plus tard de l'esprit de vin. On a continué la distillation jusqu'à ce que l'on ne reconnût plus à l'odeur, la moindre trace d'alcool. Le liquide brunâtre a été saturé de carbonate de baryte, séparé du sulfate de cette base et évaporé. Après avoir été réduit à la moitié de son volume, on remarqua à sa surface la formation d'une pellicule cristalline, et en le laissant refroidir à cet instant, il s'en déposa des flocons cristallins, absolument insolubles dans l'alcool; on les sépara du reste du liquide en l'étendant de son volume d'alcool, et filtrant. Après la séparation de ces cristaux, le liquide évaporé jusqu'à la consistance d'un sirop clair et abandonné à lui-même, donna des cristaux réguliers, demi-transparens qui possédaient toutes les propriétés d'une combinaison très pure d'acide iséthionique et de baryte. En éliminant cette base avec précaution, on obtient aisément l'acide iséthionique; il ne se décompose point dans l'eau bouillante lorsqu'il est peu concentré, on peut l'évaporer jusqu'en consistance sirupeuse; sa saveur est très acide, et en prolongeant sa concentration, la chaleur le décompose.

Iséthionate de baryte. Exposé dans le vide au dessus

de l'acide sulfurique concentré, ses cristaux réduits en poudre fine ne perdent rien de leur poids; ils fondent à la température de l'acide sulfurique bouillant sans rien perdre; une température plus haute les décompose sans dégagement d'acide sulfureux; on remarque une odeur très désagréable, en même temps que le sel se noircit et se boursouffle considérablement. M. Magnus ayant analysé ce sel avec beaucoup de soin, je me suis contenté, pour vérification, de déterminer la baryte dans le sel à l'état sec. Son grand boursoufflement rend la combustion impraticable, mais elle se fait très facilement en ayant soin d'humecter le sel avec un peu d'acide sulfurique concentré. De cette manière, on a obtenu en brûlant 0,448° de sel, 0,270 de sulfate de baryte qui en représentent 60,26 pour cent. Une seconde et une troisième épreuve ont donné un résultat absolument semblable. La composition est donc exactement telle que M. Magnus l'a donnée.

Sel de cuivre. Le sel de cuivre correspondant a été préparé au moyen de celui de baryte dont on vient de parler, en le décomposant avec du sulfate d'oxide de cuivre. La liqueur verte évaporée, puis abandonnée à elle-même à une douce chaleur, donne des octaëdres remarquablement réguliers et transparens, de couleur de vert de mer, et qui ne s'altèrent point à l'air. De 100 à 130°, ils deviennent blancs sans s'effleurir, et d'après plusieurs analyses très concordantes, ils renferment de 10,3 à 10,5 centièmes d'eau.

1,343 gr. de sel anhydre ont donné par la combustion avec de l'oxide de cuivre, 0,394 d'eau, et 0,746 d'acide carbonique; ce qui fait en 100 parties :

15,3572 carbone,
3,2588 hydrogène.

En le supposant composé suivant la formule $S^2 C^4 H^{10} O^7 + Cu O$, il doit fournir 15,5 de carbone, et 3,17 d'eau, nombres qui s'accordent assez avec la théorie, pour qu'on ne puisse mettre en doute l'exactitude de cette formule. Le sel cristallisé contient donc 2 atomes d'eau.

Sel de potasse. Ce sel, préparé comme celui de cuivre, est, de tous les sels que fournit cet acide, celui qui cristallise le plus facilement.

On l'obtient en prismes rhomboïdaux et en feuilles très larges et transparentes, à l'air et dans le vide au dessus de l'acide sulfurique, et à 200° de chaleur, elles ne perdent rien de leur poids.

0,475 de sel de potasse ont donné 0,250 de sulfate de potasse; 1,5243 ont donné aussi 0,816 d'acide carbonique et 0,419 d'eau. Par conséquent 100 de sel contiennent :

14,802 carbone,
3,054 hydrogène,
52,63 sulfate de potasse.

D'après la formule $S^2 4 CH^{10} O^7 + KO$, on aurait 52,89 de sulfate de potasse, 14,84 de carbone, et 3,02 d'hydrogène. L'accord du résultat de l'expérience et de la théorie est parfait.

Si l'on chauffe le sel de potasse de 300 à 350° environ, il fond en un liquide clair et incolore, qui, après le refroidissement, se prend en une masse fibreuse semblable extérieurement à de la porcelaine; il ne diminue

point de poids, il est soluble dans l'esprit de vin : une dissolution saturée à chaud donne en se refroidissant des cristaux abondans.

Acide éthionique.

Si, d'après M. Magnus, on sature à une basse température de l'alcool ou de l'éther pur, d'acide sulfurique anhydre, et qu'après avoir étendu d'eau et neutralisé également à froid avec du carbonate de baryte, on évapore la liqueur sous la machine pneumatique, on obtient un autre sel de baryte qui est moins soluble dans l'alcool, et ne se présente point en cristaux réguliers et appréciables. D'après M. Magnus, ce sel contient un des acides isomériques précédens. D'après les recherches auxquelles je l'ai soumis, je crois que c'est un mélange de ce qu'on appelle iséthionate de baryte avec du sulfovinate et un nouveau sel de cette base. La présence de ce dernier a été la cause pour laquelle, dans l'analyse de M. Magnus, la quantité de baryte s'est trouvée un peu trop forte et celle de carbone trop petite de 1 pour cent, relativement à la composition théorique.

La liqueur saturée avec du carbonate de baryte a pu, dans mes expériences, être évaporée à chaud sans se décomposer; mélangée à l'état concentré avec de l'esprit de vin, elle s'est prise en une masse blanche, molle, qui, après un lavage à l'alcool et la dessiccation, est devenue pulvérulente. Il est d'ailleurs surprenant que ce sel puisse être chauffé et décomposé dans un creuset de platine sans se boursouffler comme d'ordinaire. Desséché sous la pompe à air et calciné après avoir été plusieurs

fois humecté d'acide sulfurique, il a laissé de 61,2 à 61,4 de sulfate de baryte. A 100°, il ne perd rien de son poids; de 130 à 150° on a remarqué une odeur d'acide sulfurique ou d'huile de vin; il s'est dissous après cela dans une petite quantité d'eau en laissant un résidu insignifiant.

Après l'avoir chauffé à 150° on l'a brûlé; il a laissé de 64 à 64,4 pour cent de sulfate de baryte.

En analysant le sel desséché sous la machine pneumatique, M. Magnus a obtenu :

42,162	acide sulfurique,
40,252	baryte,
11,438	carbone,
2,467	hydrogène,
3,681	oxigène.
100,000	

La formule $2 S O^3 + Ba O + C^4 H^{10} O$ donnerait

41,292	$S O^3$,
39,421	$Ba O$,
12,596	C,
2,572	H,
4,119	O.
100,00	

On voit facilement qu'il n'y a pas un seul de ces nombres qui s'accorde avec ceux de l'analyse. Il faudrait plus d'hydrogène, plus de carbone, moins d'acide sulfurique et moins de baryte. Ce sel paraît donc être mélangé avec un corps qui contiendrait plus de soufre,

plus de baryte, et moins de carbone et d'hydrogène (le sel pur. J'ai dit précédemment que l'on peut isc ce corps, en délivrant l'acide avant que de le neutrali avec de la baryte, de tout ce qu'il renferme d'aci sulfureux et sulfovinique, par une ébullition souten

L'acide bouilli est neutralisé avec du carbonate baryte, et la dissolution évaporée; bien avant que l': thionate de baryte ne cristallise, on voit se former d le liquide des cristaux aciculaires; et en le laissant al lentement refroidir, le nouveau sel s'en sépare en c: taux; la séparation est plus parfaite, si l'on ajoute volume d'alcool à la liqueur, car le sel y est tout à insoluble.

Après avoir lavé ce sel avec de l'alcool, et l'avoir c sout dans 40 parties d'eau bouillante au moins, on l' tient par refroidissement parfaitement pur, et en écai quadrangulaires et brillantes, tout à fait semblables à chlorate de potasse. Elles ne s'altèrent point à l'air ı une température de 200°. Au dessus de ce point, il : dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et du soufre reste un mélange de sulfite et de sulfate de baryte; voit à peine que la matière se soit charbonnée.

Humecté d'acide sulfurique et calciné, ce sel laiss 68,8 à 67 pour cent de sulfate de baryte. Brûlé avec salpêtre et du carbonate de potasse, et décomposé a une quantité suffisante d'acide nitrique et de chlo de barium, 100 parties en ont donné 200 de sulfat baryte. Ce n'est ni de l'hyposulfate ni de l'hyposulfi baryte. Je ne l'ai point soumis à de plus amples cherches.

En voici cependant une analyse;

1,017 du nouveau sel ont fourni 0,165 d'eau et 0,132 d'acide carbonique,

0,9196 ont donné à 14° et à 27p,4',7 bar., 58,8 c. c. d'acide carbonique.

Résultats qui correspondent exactement à la formule suivante :

2 at.	soufre.........	402,330	18,515
7	oxigène........	700,000	32,212
1	carbône	76,437	3,517
6	hydrogène.....	37,438	1,722
1	baryte.........	956,880	44,033
		2173,085	100,000

L'existence de ce sel dans l'éthionate de baryte, ou, si l'on veut, la formation de l'acide qu'il renferme par l'ébullition de l'acide éthionique, rend inadmissible la conclusion qui tendrait à en faire deux sels isomériques, et par conséquent nous dirons qu'il n'y a qu'un seul acide éthérosulfurique.

Considérations générales sur la constitution de l'acide éthérosulfurique.

Les acides sulfovinique et éthérosulfurique sont isomériques, si l'on veut tirer une conséquence de la composition de leurs sels. On peut à peine élever un doute sur le genre de combinaison qui retient l'éther dans ces deux composés : dans le premier, l'acide sulfurique et l'éther y entrent comme tels; c'est un sel acide capable de se combiner à d'autres bases; dans l'acide éthérosulfurique, au contraire, il n'y a plus d'acide sulfurique, et l'on ne

saurait en retirer de l'éther. L'expérience suivante est propre à diriger l'opinion que nous devons nous former sur la constitution de l'acide éthérosulfurique.

Si l'on fait fondre de l'éthérosulfate de potasse avec de l'hydrate de potasse, il se décompose sans se noircir, se boursoufle considérablement et laisse dégager de l'hydrogène pur. Si l'acide sulfurique dans sa combinaison avec l'éther n'a point éprouvé d'altération dans sa composition, la masse fondue doit contenir du sulfate de potasse; c'est ce qui est arrivé en effet, mais elle contenait aussi du sulfite de potasse. 100 parties d'éthérosulfate de potasse après avoir été fondues avec l'hydrate de potasse, saturées avec de l'acide hydrochlorique et précipitées par le chlorure de barium, donnent une quantité de sulfate de baryte correspondante à 52,75 de sulfate de potasse; on en obtient la même quantité par la simple calcination du sel, tandis qu'en le brûlant avec du salpêtre et du carbonate de potasse on obtient le double d'acide sulfurique. On doit donc admettre que dans tous ces sels, car tous les autres se comportent avec l'hydrate de potasse comme celui de potasse, la moitié de l'acide sulfurique y est contenu comme tel, et l'autre, comme acide sulfureux; ou ce qui revient au même, que l'acide éthérosulfurique renferme de l'acide hyposulfurique.

Lorsque l'on fond de l'hyposulfate de potasse avec de l'hydrate de cette base, il se décompose de la même manière, mais sans dégagement d'hydrogène; la masse fondue renferme un mélange de sulfate et de sulfite de potasse; si on l'arrose d'acide hydrochlorique, il se dégage une grande quantité d'acide sulfureux.

her et l'acide sulfurique anhydre se décomposent omme il suit : Un atome d'oxigène de deux atomes : sulfurique, et deux atomes d'hydrogène de l'é- forment de l'eau : cette eau n'est point éliminée . combinaison de l'acide avec la potasse, la baryte de de cuivre, mais elle entre dans la composition du ette réaction est absolument semblable à celle que les expériences de M. Mitscherlich nous ont fait ms le benzoyle ; et nous devons maintenant chan- nom de l'acide éthérosulfurique en celui d'é- posulfurique (ou hypéthérosulfurique). L'acide aphtalique a sûrement une composition analogue. manière dont se comporte l'éther vis-à-vis de l'a- ulfurique anhydre est de plus une preuve tout-à- cisive que l'éther n'est pas un hydrate de gaz olé- car il est impossible d'admettre que l'eau soit ue comme telle dans l'éther lorsqu'on voit se for- le l'eau dans l'expérience précédente, aux dépens cide sulfurique et de l'éther.

(*Liebig's Ann. de Pharm.*, janvier 1835.)

---

a Fusibilité de quelques Silicates de Glucine, de Lithine et de Zircone ;

PAR M. P. BERTHIER.

ucoup de silicates sont inattaquables par les acides ; es silicates très basiques, quelle que soit la nature des , sont tous décomposés par les acides forts. Pour

rendre attaquable par les acides un silicate qui résiste à leur action, ou les chauffe plus ou moins fortement avec un oxide basique employé en excès. On se sert ordinairement de la potasse ou de la soude, de la baryte ou de l'oxide de plomb, mais on emploie aussi la chaux, surtout pour les préparations, par raison d'économie. J'ai recherché quelle est la proportion de cette terre qui est nécessaire pour rendre solubles l'émeraude, le triphane et les zircons : je vais faire connaître mes expériences qui serviront en même temps de supplément à celles que j'ai publiées relativement à la fusibilité des silicates en général, dans mon traité des essais par la voie sèche.

L'émeraude de Limoges mêlée avec son poids de marbre blanc et chauffée dans un creuset brasqué à 150° pyrométriques, c'est-à-dire de la même manière qu'un essai de fer, éprouve une fusion complète et devient très liquide. La masse refroidie est compacte, vitreuse, transparente, incolore ou d'un gris de silex pâle, et nuancée seulement dans quelques parties d'une teinte verte claire, due sans doute à du chrome. Ce verre a à peu près la composition du silicate triple $G\ A\ C^4\ S^9$, composition que l'on peut exprimer ainsi $G\ S + 2\ A\ S + 2\ C^2\ S^3$. La matière pulvérisée, et mieux encore porphyrisée, est complétement et facilement attaquable par l'acide sulfurique et par l'acide muriatique, en formant gelée, et il est très aisé d'en extraire la glucine. Lorsque l'on fait fondre de l'émeraude avec du carbonate de chaux, dans le but seulement de préparer la glucine, il n'est pas nécessaire de se servir de creusets brasqués, et il est même préférable d'employer des creusets nus, parce que l'on peut alors opérer sur de plus grandes masses à la fois, sur

tout si l'on a soin de tasser fortement la matière à fondre, à l'aide d'un pilon, quand on l'a introduite dans les creusets; mais il faut avoir soin de ne laisser ceux-ci au feu que pendant le temps suffisant pour que la fusion ait lieu, sans quoi il arriverait souvent qu'ils se perceraient et que le verre coulerait dans le fourneau.

Le triphane de Suède $L S^2 + 2 A S^2$ se fond en verre transparent à 150°; mais ce verre est inattaquable par les acides. Le même minéral mêlé avec 1,09 de carbonate de chaux, équivalant à 0,61 de chaux caustique, chauffé dans un creuset brasqué, donne un verre compacte, sans bulles, parfaitement transparent et incolore, et présentant à la surface quelques grenailles de fonte, très petites. Ce verre est complétement attaquable par les acides et donne, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, 0,192 de sulfate de lithine, ce qui montre qu'il ne se volatise pas la plus petite trace de cet alcali. On peut donc employer ce procédé sans inconvéniens pour préparer la lithine. Le verre doit être composé de

Silice..........	0,412
Chaux.........	0,378
Alumine.......	0,158
Lithine.........	0,055
	1,000

et il a pour formule $L S + 2 A S + 3 C S$.

La lithine qui est intermédiaire par l'ensemble de ses propriétés entre les alcalis et les terres alcalines se rapproche donc de ces dernières par sa fixité. Les alcalis proprement dits, la potasse et la soude, sont au contraire telle-

ment volatils qu'il ne serait pas possible d'analyser
exactitude les pierres qui les contiennent, en foı
ces pierres avec de la chaux à une haute températu:

10 grammes de feldspath pur d'Elbogen en Boh
employé comme *petunzé* dans une fabrique de p
laine, ayant été fondus dans un creuset brasqué, à
avec 10g de marbre blanc, équivalant à 5g54 de chau
a eu un culot qui n'a pesé que 14g50, tandis qu'il ε
pesé 15g54, s'il ne s'était rien volatilisé. Ce culot
vitreux, transparent, incolore et présentait à la su
quelques grenailles de fonte très petites. Les acides l
quaient aisément, et on y a trouvé 59 de potasse pou
de silice, tandis que la pierre contenait 0,164 de p
et 0,641 de silice : d'où l'on voit que près des deux
de l'alcali se sont volatilisés pendant l'acte de la f
avec le carbonate de chaux.

Le silicate *Z S* constitue les zircons ou hyacin
Dans ces minéraux il est mélangé seulement d'une
quantité de fer qui s'élève rarement à un centièm
chauffant dans des creusets brasqués à 150° des mél
en proportions diverses de zircons d'Expailly, de
pur et de carbonate de chaux, il a été facile de pré
tous les silicates doubles de zircone que l'on a jugé
pos d'essayer.

J'ai employé les mélanges suivans :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Zircons.....	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Quarz......	1,6	3,3	6,7	10,0	16,7
Marbre.....	11,1	11,1	11,1	11,1	22,2

Qui donnent :

Silice......	0,280	0,341	0,440	0,509	0,345	0,511
Zircone.....	0,377	0,341	0,290	0,254	0,230	0,169
Chaux......	0,343	0,318	0,270	0,237	0,425	0,320
	$z^2c^3s^3$	zcs^2	zcs^3	zcs^4	zc^2s^3	zc^2s^6

	VII.	VIII.	IX.
Zircons......	10,0	10,0	10,0
Quarz.......	26,7	10,1	23,4
Marbre......	22,2	33,3	33,3

Qui donnent :

Silice........	0,614	0,347	0,515
Zircone......	0,134	0,171	0,127
Chaux.......	0,252	0,482	0,358
	zc^2s^9	zc^3s^4	zc^3s^8

Le premier a produit une masse pierreuse blanche, opaque, sans éclat, fortement agglomérée et criblée de cavités comme une scorie.

Le second, une masse compacte, d'un blanc d'émail, opaque, à cassure luisante et présentant çà et là des indices de cassure lamelleuse.

Le troisième, une masse compacte sans bulles, en partie pierreuse, opaque, à cassure émaillée et en partie vitreuse, transparente, à cassure conchoïde et ayant un éclat diamantaire.

Le quatrième, une masse compacte, sans bulles, demi-vitreuse, assez semblable à un grès lustré, mais bien fondue.

Le cinquième, une masse pierreuse, compacte ou à

très petites bulles, dure, tenace, à cassure grenue mate d'un gris pâle, et qui n'avait dû être que ramollie.

Le sixième, un verre compacte, sans bulles, homogène, transparent, d'un gris pâle, à cassure largemen conchoïde et très éclatante.

Le septième, une masse pierreuse blanche, opaque à cassure unie et luisante comme une porcelaine, criblée de cavités arrondies comme une pierre ponce. Elle n'avait pas dû être complétement liquide : aussi renfermait-elle de petites grenailles de fonte dans son intérieur.

Le huitième est resté pulvérulent, ou s'est seulement légèrement aggloméré dans quelques parties.

Enfin, le neuvième s'est parfaitement fondu et a produit un verre compacte, sans bulles, homogène, transparent, enveloppé d'une croûte pierreuse opaque, d'un blanc d'émail.

Ces expériences montrent que la zircone joue dans la fusion des silicates à peu près le même rôle que l'alumine; mais qu'elle est moins fondante encore, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

Dans ces essais la réduction de l'oxide de fer a toujours été complète; mais la fonte ne s'est portée en totalité à la surface des culots que dans les cas où la matière était devenue bien liquide. Cet indice est un excellent moyen de reconnaître le degré de liquidité d'une substance que l'on fait fondre et que l'on ne peut observer qu'après qu'elle s'est solidifiée.

Les silicates de zircone calcaires, dans lesquels la chaux se trouve dans la proportion du tiers au moins, sont attaquables par les acides et peuvent servir pour la prépa

tion de la zircone. Mais les deux premiers étant ceux que l'on obtient en ajoutant aux zircons la moindre proportion de matière étrangère, sont les plus convenables pour cet usage. Comme le premier ne prend jamais une grande liquidité, le fer y reste mêlé en petites grenailles que l'on ne peut pas en séparer; mais le second se fondant parfaitement, toutes les grenailles viennent à la surface et il n'en reste pas de traces dans l'intérieur. Si donc on enlève avec précaution la croûte du culot à l'aide du marteau, ou si on le fait digérer dans l'acide muriatique ou dans l'eau régale avant de la concasser, jusqu'à ce que toutes les grenailles soient dissoutes, on se débarrasse assez aisément de la totalité du fer sans perdre une quantité notable de zircone.

On pourrait pour rendre les zircons attaquables par les acides se contenter de les chauffer avec leur poids de carbonate de chaux, sans addition de quarz. On formerait ainsi le silicate *Z C S*; mais comme ce silicate se ramollit à peine, si le mélange des matières n'était pas fait de la manière la plus intime, une partie des zircons échapperait à l'action de la chaux et resterait en pure perte avec la gelée de silice.

Lorsque l'on fond des zircons au creuset d'argent avec 4 à 5 fois leur poids de potasse à l'alcool, le mélange devient parfaitement liquide : en le délayant dans l'eau il ne se dissout que 0,05 de silice, tandis que les zircons en renferment 0,33 au moins, et le résidu bien lavé, pèse, après calcination 1,25; d'où l'on voit que c'est un silicate double de zircône et de potasse. Ce silicate se dissout bien dans l'acide muriatique.

J'ai préparé deux silicates de zircone et de plomb, en

fondant à la chaleur de 50° pyrométriques les mélanges suivans :

Zircons d'Expailly. . .	17^gr,18	1 at.	17^gr,18	2 at.
Litharge.	41 ,85	3	20 ,93	3

Qui donnent :

Silice.	0,097	0,150
Zircone.	0,194	0,300
Oxide de plomb. .	0,709	0,550
	ZPS .	Z²PS³

Le premier s'est fondu en pâte bien liquide qui s'est prise par refroidissement en une masse compacte homogène, d'un beau jaune, fortement translucide, à cassure cireuse luisante et ayant tout-à-fait l'apparence de la gomme gutte.

Le second ne s'est fondu qu'en pâte consistante. Néanmoins l'homogénéité de la matière prouve que la pierre avait été complétement attaquée. Le silicate refroidi était compacte, à cassure cireuse presque unie et peu luisante, opaque ou à peine translucide sur les bords mêmes ; couleur de cire jaune un peu olivâtre.

Les deux silicates sont complétement attaquables par les acides forts et peuvent très bien être employés, surtout le premier, pour la préparation de la zircone.

Lorsque pour préparer la zircone on fond des hyacinthes au creuset d'argent avec un alcali caustique, et qu'ensuite on sépare le fer en faisant digérer la zircone humide dans un hydrosulfate et après cela dans l'acide sulfureux, il arrive presque toujours que la terre prend une légère teinte verte après la calcination. Elle doit cette

coloration à une petite quantité d'oxide de cuivre, et cet oxide provient des creusets qui sont rarement fabriqués avec de l'argent absolument pur. Pour séparer complétement le cuivre de la zircone, il faut absolument avoir recours à l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on précipite une dissolution des deux bases par l'ammoniaque employée en grand excès, le précipité est d'un beau bleu de ciel, l'ammoniaque ne l'altère pas, et il reste bleu en se desséchant; mais par la calcination il devient d'un beau vert de carbonate de cuivre sans teinte de brun. C'est évidemment un zirconate de cuivre: on pourrait l'employer comme couleur si la zircone était moins rare. Lorsqu'on traite ce zirconate humide par le carbonate d'ammoniaque employé en proportion ménagée, il se dissout d'abord beaucoup plus d'oxide de cuivre que de zircone, mais on ne parvient jamais à décolorer le résidu. Si l'on fait bouillir la dissolution ammoniacale, le cuivre se précipite d'abord, mais on ne peut néanmoins pas parvenir à le séparer en totalité de la zircone par ce moyen, d'autant que la dissolution, incomplétement décomposée par l'ébullition, ne se clarifie pas par le repos, et qu'il est presque impossible de la filtrer.

Lorsque le zirconate de cuivre est en dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, si l'on ajoute à la liqueur un léger excès d'hydrosulfate d'ammoniaque, et si on la laisse ensuite exposée à l'air, après l'avoir filtrée, jusqu'à ce qu'elle se soit complétement décolorée, tout le cuivre est séparé, et l'on a une dissolution de zircone dans le carbonate d'ammoniaque parfaitement pure.

On ne peut séparer l'oxide de cuivre de la zircone ni par l'acide oxalique ni par l'acide acétique.

Sur de nouveaux Chlorures et Brômures d'Hydrogène carboné;

PAR M. AUG. LAURENT.

Dans un mémoire précédent, j'ai fait connaître le propriétés et l'analyse de deux chlorures de naphtaline Depuis, en examinant la réaction de divers agens su ces deux composés, j'ai découvert de nouveaux corp formés de chlore, de brôme, de carbone et d'hydrogène La théorie de leur préparation et leurs analyses m'on conduit à examiner de nouveau les chlorures qui leu donnent naissance.

Le chlore, le brôme ou l'acide nitrique, en agissan sur la naphtaline ($C^{40} H^{16}$), lui enlèvent de l'hydrogène et la font successivement passer par des combinaison qui renferment $C^{40} H^{14}$, $C^{40} H^{12}$, $C^{40} H^{10}$, $C^{40} H^{8}$. J termine les noms de ces diverses combinaisons par *a e, i, o* lorsqu'elles renferment H^{14}, H^{12}, H^{10} ou H^{8}

J'ai fait voir qu'en mettant le chlore en contact avec l naphtaline, il se dégageait de l'acide hydrochlorique, c qu'on obtenait deux nouveaux composés : le premier huileux, ayant une formule hypothétique $C^{10} H^{4} + Cl$ Le second, solide, cristallisé, renfermant $C^{10} H^{3} + Cl^{2}$

L'analyse de ce dernier m'avait laissé dans l'incerti tude; car les nombres que j'avais obtenus pouvaien conduire à deux formules $C^{10} H^{3} + Cl^{2}$ et $C^{10} H^{4} + Cl^{2}$ Le dégagement d'acide hydrochlorique, qui a lieu pen

dant la formation de ces corps, m'avait fait adopter la première formule; depuis j'ai reconnu qu'elle ne s'accordait pas avec les réactions, et que le chlorure huileux ne se transformait pas complétement en chlorure solide, par l'action prolongée du chlore, comme je l'ai annoncé; mais qu'il se formait en même temps d'autres corps cristallisés, ayant beaucoup d'analogie avec le chlorure solide, que j'avais dû confondre avec lui, et que leur présence avait dû altérer mes analyses.

J'ai donc recommencé mon travail, et j'ai fait de nouvelles analyses de ces chlorures et même de la naphtaline, parce que celle que j'ai donnée dans le temps avait été faite par l'ancien procédé. Avec l'appareil de M. Liebig, j'ai obtenu sur

0gr,600 de naphtaline,			
2 ,045 d'acide carboniq.	renfermant	carbone..	0,565
0 ,342 d'eau	»	hydrogène	0,037
			0,602

		Trouvé.	Calculé.
C^{10}	382,18	94,1	93,9
H^{4}.....	24,96	6,1	6,1
	407,14	100,2	100,0

Ces nombres sont exactement semblables à ceux que j'ai donnés autrefois.

Dans les combinaisons que l'ammoniaque et l'hydrogène carboné font avec le chlore et les acides, il entre toujours 4 volumes de la base pour 1 atome d'acide. Par analogie, je ferai entrer dans les formules des combinaisons de la naphtaline, 4 volumes de celle-ci ou $C^{40}H^{16}$.

Hydrochlorate de chloronaphtalase
(Chlorure huileux).

En donnant l'analyse du chlorure huileux, j'ai dit qu'elle dépendait de celle de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse (chlorure solide), dont il était mélangé; car je n'avais trouvé aucun moyen pour en séparer complétement ce dernier. Depuis, je suis parvenu à le purifier par le procédé suivant, qui n'est cependant pas encore très exact. J'ai fait passer un courant de chlore sur la naphtaline, et je l'ai arrêté lorsque le produit huileux, qui s'était échauffé pendant la réaction, commençait à déposer une matière blanche grenue. Cette huile est un mélange de naphtaline, de chlorure huileux et de chlorure solide. Si on voulait décomposer toute la naphtaline, on risquerait de transformer les deux autres produits en de nouveaux, qui ont beaucoup d'analogie avec eux. Pour séparer une partie de la naphtaline, j'ai exposé long-temps l'huile, dans une petite capsule, à la température de 50 à 60°. Je l'ai ensuite dissoute dans l'éther, et j'ai exposé la dissolution pendant quelque temps à —10°; la majeure partie du chlorure solide s'est déposée. Puis, j'ai mêlé la dissolution éthérée avec de l'alcool, et j'ai abandonné le tout à l'air dans un verre à pied, jusqu'à ce que les $\frac{2}{5}$ de l'huile se fussent déposés; ils renfermaient du chlorure solide. J'ai recueilli à part le troisième cinquième, et j'ai abandonné le restant, qui devait retenir un peu de naphtaline.

L'analyse du troisième cinquième, après en avoir chassé l'éther et l'alcool par la chaleur, m'a fait voir que

j'avais obtenu l'hydrochlorate de chloronaphtalase, sensiblement pur. Dans cet état, il est huileux, légèrement jaune. Soluble dans l'alcool et en toutes proportions dans l'éther.

Par la distillation, il se décompose et laisse dégager de l'acide hydrochlorique. Mais la décomposition n'est que partielle, car, après 6 distillations, il dégageait encore de l'acide hydrochlorique, et il n'avait perdu que la moitié de l'acide que je suppose qu'il doit abandonner.

Le chlore le transforme en hydrochlorate de chloronaphtalèse, et, sous l'influence de la chaleur, en chloronaphtalose, que nous verrons plus bas.

Le potassium le décompose, mais très lentement, même à l'aide de l'ébullition.

Distillé sur de la potasse caustique en morceaux, il lui abandonne de l'acide hydrochlorique, la décomposition est plus complète, que lorsqu'on le distille seul, et on obtient une nouvelle huile que je nommerai chloronaphtalase. Cependant, pour que la décomposition soit entière, il faut la distiller 3 ou 4 fois de suite sur la potasse caustique.

L'acide nitrique le transforme en une matière visqueuse.

0gr,406 d'hydrochlorate de chloronaphtalase m'ont donné :

0 ,902	d'acide carboniq. renfermant	carb...	0,24941
0 ,129	d'eau,	» hydrog.	0,01432
		chlore..	0,14227
			0,40600

		Trouvé.	Calculé.
C^{40}	1528,74	61,435	60,9
H^{16}	100,00	3,525	3,9
Cl^{4}	885,28	35,040	35,2
	2514,02	100,000	100,0

ou

$$C^{40}\,H^{14}\,Cl^{2} + H^{2}\,Cl^{2}.$$

Chloronaphtalase.

En distillant l'hydrochlorate de chloronaphtalase, se dégage de l'acide hydrochlorique, et on obtient u huile incolore, qui, soumise à de nouvelles distillatior dégage toujours de l'acide hydrochlorique. Je l'ai anal sée, après l'avoir distillée six fois, et elle m'a donné s

0^{gr},305			
0 ,748	d'acide carboniq. renfermant	carb...	0,206
0 ,106	d'eau,	» hydrog.	0,011
		chlore.	0,086
			0,305

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528,74	67	67,81
H^{15}	93,60	4	3,86
Cl^{3}	663,96	29	28,33
	2286,30	100	100,00

ou

$$C^{40}\,H^{14}\,Cl^{2} + H\,Cl.$$

Cette formule indiquerait un sous-hydrochlorate chloronaphtalase. Quoique le résultat trouvé s'accor assez bien avec la formule $C^{40}\,H^{15}\,Cl^{3}$, qui fait v

par la distillation, l'hydrochlorate de chloronaph-
: a perdu 2 atomes d'acide hydrochlorique, je n'ose
er que j'aie obtenu un produit pur, et que, par de
elles distillations, je n'aurais pu lui faire perdre
it d'acide hydrochlorique qu'il s'en était déjà dégagé.
ı distillant l'hydrochlorate de chloronaphtalase sur
potasse caustique, on obtient une huile limpide,
ore, volatile sans décomposition, combustible,
aquable par l'acide sulfurique; c'est le chloronaph-
e.

: chlore la convertit, comme la précédente, à l'aide
ı chaleur, en chloronaphtalose.

: l'ai analysée, après l'avoir distillée plusieurs fois
la potasse, et j'ai obtenu les résultats suivans :

		Calculé.	Trouvé.	Trouvé.
C^{40}.....	1528,72	74,25	72.4	73,1
H^{14}....	87,36	4,24	4,0	4,0
Cl^{2}.....	442,64	21,51	23,7	22,9
	2058,70	100,00	100,0	100,0

s s'accordent, autant qu'on peut le désirer pour un
luit de cette nature, avec la formule C^{40} H^{14} Cl^{2},
représente l'hydrochlorate de chloronaphtalase,
ns 4 atomes d'acide hydrochlorique cédés à la potasse.

Hydrochlorate de chloronaphtalèse

(Chlorure solide).

'ai déjà fait connaître les propriétés de ce corps. Je
à ajouter que quelques mots sur sa préparation.
Lorsqu'on le fait fondre, et qu'on y fait passer un

line, et comme elle (1), elle cède la moitié de son chlor à la potasse. La seconde, l'hydrochlorate de chloro naphtalèse, a encore de l'analogie avec la liqueur de Hollandais, elle cède aussi la moitié de son chlore à l potasse, mais elle renferme 2 volumes de chlore pou 1 de napthaline. La composition de ces deux chlorure n'indique donc pas plus, que dans la liqueur des Hollandais, d'où provient le dégagement d'acide hydrochlorique qui a lieu pendant leur formation.

Mais je viens de dire que ces deux corps n'étaient pas le seul résultat de l'action du chlore sur la naphtaline, et que l'on obtenait en même temps d'autres chlorures huileux et solides; ceux-ci, soumis à l'analyse, m'ont fait voir qu'ils ne renfermaient plus que 12 ou 8 atomes d'hydrogène. Alors la formation de l'acide hydrochlorique s'explique facilement.

Chloronaphtalèse.

Pour préparer ce composé, on chauffe, dans une cornue, de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, jusqu'à ce qu'il entre en ébullition; il se dégage de l'acide hydro-

(1) Depuis la publication de ce Mémoire, M. V. Regnaud a fait voir qu'en traitant la liqueur des Hollandais par la potasse, il se formait un chlorure de potassium, et qu'on obtenait, comme avec les hydrochlorates de chloronaphtalase et de chloronaphtalèse, un nouveau corps renfermant moins de chlore et d'hydrogène que la liqueur des Hollandais. Je dis *depuis*, car malgré que le Mémoire de M. V. Regnaud soit imprimé dans ces *Annales* avant le mien, les principaux résultats que j'expose ici ont été lus à l'Académie il y a un an, et publiés depuis dans le tome v de la *Chimie* de M. Dumas.

ique, et une huile que l'on reçoit dans un récipient ; huile se fige presque aussitôt en une masse cristal-blanche. Le chlorure qui est dans la cornue reste parent ; ce n'est que vers la fin de l'opération qu'il nence à brunir et à noircir. Lorsque celle-ci est inée, il reste un résidu charbonneux, léger, qui, avoir été lavé avec de l'alcool, s'élève à 1 ou 2 cen-es de la matière employée.

e chloronaphtalèse a besoin d'être purifié, car il est mpagné d'une petite quantité d'une huile particulière u chlorure qui lui a donné naissance, non décom-;, et dont la quantité est d'autant plus grande, que ération a été poussée plus rapidement. Pour le pu-r, il faut le distiller de nouveau, afin de décomposer este de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, le com-ner entre des feuilles de papier joseph, le faire dis-lre dans l'alcool à la température ordinaire, et le cristalliser en plongeant la dissolution dans un mé-;e frigorifique de 5 à 10 degrés au dessous de zéro. n abandonnait la dissolution à une évaporation spon-ie, on obtiendrait une masse cristallisée confusément, elée de gouttelettes d'huile.

insi préparé, le chloronaphtalèse est blanc, inodore, pide, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther ans l'alcool. Il cristallise en belles aiguilles longues, sparentes, dont la section perpendiculaire à l'axe un rhombe ; elles sont terminées par des pyramides ssivement aiguës. Ces cristaux sont ordinairement lés deux à deux, dans le sens de leur longueur, en nant une hémitropie semblable à celle du sphène en tière.

Par la fusion, il donne une huile incolore, qui se solidifie subitement, à la température de 44°, en une masse fibreuse. On peut le distiller sans le décomposer. Chauffé sur un support combustible, il brûle avec une flamme fuligineuse, et verte sur les bords, en répandant une odeur particulière, qui appartient à tous les chlorures de naphtaline, dans la même occasion.

Les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique sont sans action sur lui; la potasse caustique, très concentrée, même à l'aide de l'ébullition, ne lui fait subir aucune altération. Le potassium à froid ne l'attaque pas; mais à la température de 30 à 40° il le décompose avec dégagement de lumière et dépôt de charbon.

Le chlore et le brôme, à la température ordinaire, se combinent avec lui sans le décomposer; à l'aide de la chaleur, le chlore lui enlève de l'hydrogène.

Ce chlorure soumis à l'analyse m'a donné les résultats suivans.

I.	0gr,600	de chloronaphtalèse,			
	1 ,340	d'acide carboniq. renferm.		carbone	0,3705
	0 ,150	d'eau	»	hydrog.	0,0166
				chlore.	0,2129
					0,6000
II.	0gr,600				
	1 ,340	d'acide carboniq. renferm.		carbone	0,3705
	0 ,160	d'eau	»	hydrog.	0,0177
				chlore.	0,2118
					0,6000

II. 0,600
1,334 d'acide carboniq. renferm. carbone 0,36886
0,160 d'eau » hydrog. 0,01770
chlore. 0,21344

0,60000

		Calculé.	I.	II.	III.
^{40}....	1528,74	61,4	61,75	61,70	61,40
^{12}....	74,88	3,0	2,77	3,00	2,95
^{4}....	885,28	35,6	35,48	35,30	35,65
	2488,90	100,0	100,00	100,00	100,00

à cette formule $C^{40} H^{12} Cl^{4}$ on ajoute $H^{4} Cl^{4}$ qui se égagent pendant la préparation, on aura celle de l'hydro- hlorate de chloronaphtalèse qui lui donne naissance.

Para-chloronaphtalèse.

Si, au lieu de distiller l'hydrochlorate de chloronaph- lèse, on le fait bouillir avec de la potasse caustique en solution très concentrée dans l'alcool, il lui cède 8 lmes d'acide hydrochlorique, et on obtient un nouveau lorure, que je nomme para-chloronaphtalèse. Pour re cette opération il faut prendre un matras à long col, monté d'un tube en verre de plusieurs lignes de dia- tre destiné à condenser les vapeurs alcooliques qui re- mbent ainsi sans cesse dans ce matras pendant l'ébulli- n. Au bout d'une heure on verse de l'eau dans le ma- s afin de dissoudre le chlorure de potassium formé; il dépose une huile qu'il faut traiter de nouveau par une lution alcoolique de potasse, de la même manière. On me de nouveau de l'eau pour enlever l'alcool, le chlo-

rure de potassium et l'excès de potasse ; il reste une huile qu'on lave à plusieurs reprises et qu'on fait ensuite sécher ; elle est incolore, ou légèrement jaunâtre ; au bout de quelques heures ou de quelques jours, suivant la température de l'air, elle se solidifie en une masse blanche opaque et un peu nacrée. Si on l'introduit dans un petit tube bouché à une de ses extrémités, et si on la fait volatiliser de manière qu'il s'en condense quelques gouttes contre les parois du tube ; celles-ci, après s'être solidifiées, donnent naissance au bout de 15 jours ou un mois à de longues aiguilles plates qui en croissant par la base vont rencontrer les parois opposées contre lesquelles elles se courbent ; cela se conçoit parce que ces cristaux sont très fusibles et parce qu'ils sont accompagnés d'une huile dont il faut les débarrasser. Pour cela il faut les exprimer le plus fortement possible entre des feuilles de papier joseph, les dissoudre dans un mélange d'alcool et d'éther et exposer la dissolution à 5 ou 10 degrés au dessous de zéro. On obtient ainsi de petites lamelles aiguës, groupées, on décante la dissolution froide et puis on exprime et on fait sécher les cristaux. Ils peuvent quelquefois retenir de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse ; on s'en aperçoit en les dissolvant dans l'éther ; en abandonnant la dissolution à l'air, l'hydrochlorate de chloronaphtalèse se dépose le premier en lames rhomboïdales peu fusibles et très peu solubles dans l'éther. Le parachloronaphtalèse est blanc, inodore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est fusible vers 28°, mais il se solidifie lentement à une température plus basse, 18 à 20° : il est volatil sans décomposition. Les acides sont sans action sur lui, le chlore le décompose et le transforme

ide de la chaleur en chloronaphtalose. Le potassium
{o° ou 50° le décompose subitement avec production
lumière et dépôt de charbon.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats sui-
nts :

$0^{gr},574$ matière,			
1 ,271	d'acide carboniq. renferm.	carbone.	0,3514
0 ,154	d'eau »	hydrog..	0,0171
		chlore..	0,2055
			0,5740

0,557			
1,237	d'acide carboniq. renferm.	carbone..	0,3420
0,147	d'eau »	hydrogène	0,0163
		chlore...	0,1987
			0,5570

		Calculé.	I.	II.
C^{40}......	1528,74	61,4	61,3	61,4
H^{12}.....	74,88	3,0	2,9	2,9
Cl^{4}......	885,28	35,6	35,8	35,7
	2488,90	100,0	100,0	100,0

Ce chlorure a donc la même composition que le chlo-
naphtalèse. Mais il possède des propriétés différentes.
e chloronaphtalèse fondu cristallise subitement à la
mpérature de 41° en une masse fibreuse; le parachlo-
re fondu ne se solidifie que lentement à 18 ou 20°
n une masse nacrée non fibreuse. Le chloronaphtalèse
ristallise dans l'alcool ou l'éther en longues aiguilles
ont la section est un assemblage de deux rhombes for-

mant un angle rentrant; le parachlorure dans les mêmes circonstances donne de petites lamelles aiguës.

Ces deux chlorures fondus l'un à côté de l'autre sur une lame de verre, se mêlent; mais par le refroidissement ils cristallisent séparément, le chloronaphtalèse le premier, en donnant de longs prismes transparens et le parachlorure le dernier, en une masse blanche opaque et confuse.

Traités par le chlore ils donnent l'un et l'autre naissance aux mêmes produits.

Perchloronaphtalèse ou chlorure de chloronaphtalèse.

Si l'on fait arriver à la température ordinaire un courant de chlore sec sur le chloronaphtalèse, il se combine avec lui, sans dégager de l'acide hydrochlorique et forme un nouveau composé, solide, ou un peu visqueux si on a légèrement chauffé et fait agir le chlore trop long-temps. Il est très facile de le purifier; pour cela on l'introduit dans un tube, on y verse un peu d'éther et on agite; aussitôt il se précipite sous la forme d'une poudre blanche; on décante l'éther qui retient en dissolution une petite quantité d'huile ou de chloronaphtalèse non attaqué; on verse de nouveau dans le tube assez d'éther pour dissoudre, à l'aide de l'ébullition, la poudre blanche qui cristallise, par le refroidissement, sous la forme de petits prismes très nets et très brillants; aidé d'une forte loupe, ils m'ont paru appartenir au système rhomboïdal oblique. C'est la petite diagonale des bases qui est inclinée. Les arètes verticales obtuses sont tronquées de sorte que l'on a un prisme à six pans. La base est remplacée par

à facettes pentagonales. Ce nouveau corps que je nomme perchloronaphtalèse, est incolore, inodore, insipide, à peine soluble dans l'alcool froid, un peu plus dans l'éther; après avoir été fondu il se solidifie par le refroidissement à la température de 141° en une masse composée d'aiguilles lamelleuses. Il est volatil sans décomposition et ses vapeurs se condensent sous la forme de petits prismes semblables à ceux que l'on obtient d'une dissolution éthérée. La potasse caustique ne l'attaque pas. Le potassium le décompose subitement à l'aide d'une douce chaleur; il y a production de lumière et dépôt de charbon. Les acides nitrique, hydrochlorique, sulfurique sont sans action sur lui. Le chlore à l'aide de la chaleur le transforme en chloronaphtalose.

Voici les résultats de son analyse.

0^{gr},400	de perchlorure,			
0 ,385	d'acide carbonique renfermant		carbone	0,10645
0 ,046	d'eau	»	hydrog.	0,00510
			chlore.	0,28845
				0,40000

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528,74	25,4	26,61
H^{12}	74,88	1,2	1,27
Cl^{20}	4426,40	73,4	72,12
	6030,02	100,0	100,00

C'est donc un composé formé de 16 atomes de chlore et de 1 atome de chloronaphtalèse $C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4} + Cl^{16}$.

On peut obtenir le même composé en faisant passer du chlore sur les hydrochlorates de chloronaphtalase et de

chloronaphtalèse chauffés. Mais on ne sait quand il faut arrêter l'opération, car si on chauffe trop et si le courant passe trop long-temps on obtient du chloronaphtalose.

Je présume que le parachloronaphtalèse avant de se convertir en chloronaphtalose doit donner du perchloronaphtalèse.

Brômure de chloronaphtalèse.

Pour préparer ce composé j'ai introduit quelques décigrammes de chloronaphtalèse dans un petit flacon bouché à l'émeril; j'y ai versé du brôme, et j'ai assujéti le bouchon avec un nouet. Le chloronaphtalèse s'est d'abord dissous dans le brôme, puis il s'est solidifié peu à peu en une masse cristalline. En débouchant le flacon il ne s'est pas dégagé d'acide hydrobromique. J'ai purifié le nouveau produit en le lavant avec de l'éther pour dissoudre l'excès de brôme et le chloronaphtalèse s'il y en avait eu de non attaqué. Puis j'ai dissous le résidu dans l'alcool et l'éther bouillant et je l'ai fait cristalliser par le refroidissement; j'ai obtenu de petits cristaux nets brillans ressemblant beaucoup aux cristaux de chlorure de chloronaphtalèse. Ils sont fusibles, peu solubles dans l'alcool et l'éther froid; et ils se comportent avec les réactifs à peu près comme le chlorure de chloronaphtalèse : soumis à l'analyse ils m'ont donné sur

$0^{gr},200$ de matière,			
0 ,170 d'acide carbonique renfermant		carbone.	0,0470
0 ,019 d'eau	»	hydrog.	0,0021
		brôme et chlore	0,1509
			0,2000

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528,74	23,88	23,50
H^{12}	74,88	1,16	1,05
Cl^{4}	885,28	13,83	75,45
Br^{8}	3913,20	61,13	
	6402,10	100,00	100,00

Le chloronaphtalèse en se combinant avec le chlore en prend 16 atomes tandis qu'il n'absorbe que 8 atomes de brôme pour former le brômure de chloronaphtalèse.

Chloronaphtalose.

On peut préparer ce chlorure, en faisant passer pendant très long-temps un courant de chlore sur un des composés suivans, chauffé jusqu'au point d'ébullition : la naphtaline, l'hydrochlorate de chloronaphtalase, le chloronaphtalase, l'hydrochlorate de chloronaphtalèse, le chloronaphtalèse, le parachloronaphtalèse, le perchloronaphtalèse, le bromonaphtalase, le bromonaphtalèse et la nitronaphtalase.

Pour le préparer on peut prendre l'hydrochlorate de chloronaphtalase impur tel qu'on l'obtient en préparant l'hydrochlorate de chloronaphtalèse. Comme il se prête moins bien que ce dernier aux transformations et comme on en obtient une assez grande quantité, il vaut mieux l'utiliser pour préparer le chloronaphtalose et réserver l'hydrochlorate de chloronaphtalèse pour préparer les autres combinaisons. Dans tous les cas l'opération est assez longue ; et tant qu'elle dure il y a dégagement d'acide hydrochlorique. On peut s'arrêter lorsque la ma-

tière maintenue en fusion se solidifie aussitôt qu'on la laisse un peu refroidir. On obtient une masse blanche cristalline, plus ou moins pure et retenant ordinairement quelques matières huileuses. Pour séparer ces dernières il faut dissoudre le tout dans l'alcool bouillant et faire cristalliser 2 ou 3 fois. Ce liquide l'abandonne par le refroidissement sous la forme de longues aiguilles à base rhombe ou à base hexagonale; elles se groupent de diverses manières, le plus ordinairement elles sont disposées en aigrettes. Il pourrait quelquefois renfermer du perchloronaphtalèse; mais quoique ces deux corps soient très difficiles à séparer l'un de l'autre, cependant on peut très bien reconnaître la présence du dernier à la forme de ses petits cristaux nets et brillans. Je crois que pour l'obtenir le plus pur possible il vaut mieux se servir du perchloronaphtalèse.

Le chloronaphtalose est blanc, inodore, insipide, il est un peu plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que le perchloronaphtalèse, il entre en fusion à 126°; à une température plus élevée, il se volatilise sans se décomposer, et ses vapeurs en se condensant prennent la forme de petites aiguilles. Chauffé sur un support combustible, il brûle avec une flamme verte sur les bords et fuligineuse. Les acides bouillans ne l'attaquent pas; on peut le fondre et le volatiliser sur la potasse en morceaux sans le décomposer. Si on le fait passer en vapeurs sur de la chaux chauffée presque au rouge, il se forme du chlorure de calcium et un dépôt de charbon; chauffé avec du potassium il y a production de lumière et dépôt de charbon.

Les analyses suivantes ont été faites avec du chloro-

naphtalose préparé de trois manières différentes, ce qui explique la divergence qu'elles présentent.

I. Préparé avec l'hydrochlorate de chloronaphtalose.	0,600 de matière,			
	0,956 d'acide carboniq.		carbone	0,2626
	0,074 d'eau		hydrog.	0,0082
			chlore.	0,3292
				0,6000
II. Préparé avec le perchlorure.	0,382			
	0,610 d'acide carboniq.		carbone	0,1686
	0,050 d'eau		hydrog.	0,0055
			chlore.	0,2079
				0,3820
III. Préparé avec le perchlorure.	0,500			
	0,827 d'acide carboniq.		carbone	0,2281
	0,074 d'eau		hydrog.	0,0082
			chlore.	0,2637
				0,5000

		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.
C^{40} ...	1528,74	45,64	43,77	44,10	45,62
H^{8} ...	49,92	1,49	1,36	1,50	1,64
Cl^{10} ...	1770,60	52,87	54,87	54,40	52,74
	3349,26	100,00	100,00	100,00	100,00

La première et la seconde analyses donnent un excès de chlore; cela peut tenir à ce que les composés sur lesquels elles ont été faites, renfermaient du perchloronaphtalèse qui est très riche en chlore, et dont on ne

peut les séparer si la préparation a été mal faite, c'est-à-dire si on n'a pas fait passer le courant de chlore assez long-temps.

Bromonaphtalase.

Si l'on verse quelques gouttes de brôme sur la naphtaline il y a immédiatement une réaction très vive ; il y a production de chaleur, dégagement abondant d'acide hydrobromique et formation d'un nouveau corps huileux que je nomme bromonaphtalase. Si on verse un excès de brôme, il se dégage encore de l'acide hydrobromique et l'huile se change en un autre corps solide cristallisé que je nomme bromonaphtalèse.

Pour purifier le bromonaphtalase on éprouve les mêmes difficultés qu'avec l'hydrochlorate de chloronaphtalase, et même plus grandes car le bromonaphtalase est aussi soluble dans l'alcool et l'éther que le bromonaphtalèse. J'ai fait l'analyse de cette huile sans chercher à la purifier, et j'ai obtenu les résultats suivants :

0gr,507 de bromonaphtalase,			
0 ,933 d'acide carbonique	carbone..	0,258
0 ,134 d'eau	hydrogène	0,015
	brôme...	0,234
		0,507

	Calculé.	Trouvé.
C^{40}.......	49,6	50,90
H^{13}.......	2,6	2,95
B^{3}........	47,8	46,15
	100,0	100,00

Cette huile est évidemment un mélange d'une huile qui doit correspondre au chloronaphtalase et qui doit avoir pour formule $C^{40}\ H^{14}\ B^{2}$ et de bromonaphtalèse qui est représenté par $C^{40}\ H^{12}\ Br^{4}$ comme je le ferai voir tout à l'heure.

Par la distillation elle se décompose en partie, et vers la fin on voit apparaître du bromonaphtalèse cristallisé. Or l'analyse précédente $C^{40}\ H^{13}\ Br^{3}$ se laisse très bien représenter par un mélange d'un atome de bromonaphtalase et un atome de bromonaphtalèse, car;

$$2\ (C^{40}\ H^{13}\ Br^{3}) = C^{40}\ H^{14}\ Br^{2} + C^{40}\ H^{12}\ Br^{4}.$$

Dans cette hypothèse le bromonaphtalase doit avoir la composition suivante :

C^{40}......	1528,74	58,92
H^{14}......	87,36	3,37
Br^{2}......	978,30	37,71
	2594,40	100,00

Bromonaphtalèse.

On peut obtenir très facilement ce corps en versant du brôme sur la naphtaline, ou sur le bromonaphtalase jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide hydrobromique. Tant que la réaction a lieu, la matière est huileuse; lorsqu'elle est terminée, elle se solidifie. Pour la purifier il suffit de la dissoudre dans l'alcool et de la faire cristalliser. On obtient alors de longues aiguilles dont la section est un hexagone dont deux angles sont très aigus. Ce brômure est blanc, inodore, insoluble

dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éthe latil sans décomposition ; fusible, et par le refroi ment il se solidifie à 59° en une masse fibreuse.

Chauffé sur une feuille de platine, à l'aide d'une l il brûle avec une flamme fuligineuse ; mais il s'ét on retire la lampe.

L'acide nitrique froid ne l'attaque pas ; bouill l'altère. L'acide sulfurique concentré et chaud sans action, cependant il se noircit un peu. Si chauffe très doucement avec du potassium, il le d pose peu à peu et se recouvre de brômure de pota: mais si on le chauffe brusquement, la décomposi lieu instantanément avec production de lumière et de charbon.

Le chlore à froid est sans action sur lui ; si on c le brômure, on obtient un autre corps cristallisé toutes les propriétés du chloronaphtalose et qui a la composition, car à l'analyse il m'a donné

C^{40}	44,9
H^{8}	1,6
Cl^{8}	53,5
	100,0

Le soufre se dissout dans le bromonaphtalèse à dé la chaleur ; par le refroidissement les deux cor tallisent séparément. Si l'on chauffe assez pou les deux corps prennent la couleur du brôme, refroidissement à 10° le mélange reste long-tem quide ; si enfin on élève la température jusqu'à l' tion, il se dégage de l'acide hydrobromique, de hydrosulfurique, et il reste un dépôt de charbon.

Soumis à l'analyse il m'a donné

0gr,400			
0 ,610	d'acide carbonique	carbone...	0,16847
0 ,081	d'eau	hydrogène	0,00899
		brôme....	0,22254
			0,40000

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}	1528,64	42,9	42,17
H^{12}	74,88	2,1	2,25
Br^{4}	1956,60	55,0	55,58
	3560,22	100,0	100,00

Le brôme en agissant sur la naphtaline remplace l'hydrogène atome pour atome conformément à la théorie des substitutions; l'hydrogène enlevé se dégage à l'état d'acide hydrobromique. Le chlore dans les mêmes circonstances agit de même, quoique, au premier abord, les résultats paraissent différens. Le chlore enlève de l'hydrogène et le remplace atome pour atome, mais l'acide hydrochlorique au lieu de se dégager, reste combiné avec les chlorures formés.

Les deux brômures sont donc les analogues du chloronaphtalase et du chloronaphtalèse, tant par leurs propriétés que par leur composition.

L'iode n'attaque pas la naphtaline.

Le cyanogène est aussi sans action sur elle. J'ai cherché à en opérer la combinaison de la manière suivante.

J'ai broyé un mélange de cyanure de mercure et de naphtaline; j'y ai versé de l'alcool étendu, d'une à deux fois son volume d'eau, puis j'y ai fait passer un courant de chlore. Pendant la réaction il s'est dégagé une odeur de chlorure de cyanogène, il s'est formé du chlorure de mercure; la naphtaline a disparu pour faire place à une huile jaune dont une partie était au fond du vase, et l'autre en dissolution; j'ai précipité celle-ci avec de l'eau. Je n'ai pas examiné ce produit; je ne sais si c'est un cyanure de naphtaline, ou un mélange d'autres corps qui auraient pu se former par la réaction du chlore et du cyanogène sur l'alcool.

Analyse d'un Oxichlorure d'Antimoine cristallisé;

PAR M. MALAGUTI.

Quand on verse dans une grande quantité d'eau une dissolution acide de protochlorure d'antimoine, il se forme immédiatement un précipité très blanc et très volumineux, qui, jeté sur un filtre, et lavé convenablement, constitue la poudre d'Algaroth, et qui, d'après Grouvelle, est composé de 2 atomes de protoxide et 1 atome de protochlorure d'antimoine. Si, au contraire, au lieu de filtrer le précipité volumineux, on le laisse dans la même eau où il s'est formé pendant trente ou quarante heures, il s'affaissera considérablement, et il se conver-

tira en une couche épaisse, cristallisée. On décante l'eau surnageante, on jette sur un filtre, on lave trois ou quatre fois à l'eau distillée, et on dessèche à la température ordinaire.

Les cristaux ainsi obtenus, sont des petites aiguilles prismatiques, blanches, brillantes, décomposables en oxide pur d'antimoine par l'ébullition dans l'eau, par les lavages prolongés et par les carbonates alcalins; ils sont entièrement solubles dans l'acide tartrique, et fondent à la température d'une lampe ordinaire à l'alcool, en laissant dégager la plus grande partie de leur chlorure, plus quelques gouttelettes insignifiantes d'acide hydrochlorique tenant en dissolution du chlorure.

J'ai choisi une méthode bien simple d'analyse. J'ai fait bouillir une quantité donnée d'oxichlorure bien sec dans une dissolution de carbonate de potasse très pur. Par le nitrate d'argent j'ai dosé le chlore qui se trouvait dans la dissolution alcaline (préalablement acidulée par l'acide nitrique), et le résidu m'a donné l'oxide d'antimoine de l'oxichlorure, plus la quantité d'oxide proportionnelle au chlore séparé. J'ai voulu constater cette méthode par une autre moins simple. J'ai chauffé à la lampe à l'alcool une quantité d'oxichlorure dans un tube recourbé dont l'extrémité fermée était soufflée en boule. La plus grande partie du chlorure s'est condensée dans la partie froide du tube que j'ai séparée de la boule; j'ai dissous le chlorure dans l'acide hydrochlorique, et j'en ai précipité l'antimoine par l'étain. Ce qui était resté dans la boule a été dissous dans l'acide tartrique, et traité ensuite par le nitrate d'argent. L'antimoine métallique d'un côté et le chlorure d'argent de l'autre

m'ont donné la quantité de protochlorure contenue dans l'oxichlorure analysé, quantité qui était parfaitement d'accord avec celle trouvée par le carbonate de potasse.

Trois analyses par le carbonate de potasse m'ont donné les résultats suivans :

I.	Protochlorure....	24,72
	Protoxide.......	75,27
II.	Protochlorure....	25,30
	Protoxide.......	74,10
III.	Protochlorure....	25,19
	Protoxide.......	74,48

Deux analyses faites par la fusion m'ont donné :

I.	Protochlorure......	25,50
II.	Protochlorure......	25,38

La moyenne des trois analyses par le carbonate de potasse donne :

		Calculé.
Protoxide d'antimoine.....	74,51	74,54
Protochlorure d'antimoine.	25,70	25,46
	100,21	100,00

Après avoir préparé de l'hydrogène sulfuré par l'acide hydrochlorique très peu étendu d'eau, et le sulfure d'antimoine, on remarquera que la liqueur surnageant le sulfure inattaqué, rougit par le refroidissement. Si on la décante dans une très grande quantité d'eau, il y aura un précipité très volumineux jaunâtre, qui, au bout de

quelques jours, se réduit en une couche très mince formée de petits cristaux d'une très belle nuance rouge. Ces cristaux ne sont autre chose que de l'oxichlorure d'antimoine coloré par des quantités variables de sulfure d'antimoine. C'est inutile d'y chercher des proportions définies entre l'oxichlorure et le sulfure. Quatre analyses que j'ai faites sur quatre différens échantillons m'ont donné toujours des quantités différentes de sulfure, qui ne dépassaient jamais 2 pour 100. Indépendamment de l'analyse, il est facile de constater par l'inspection microscopique que la coloration est due à une matière étrangère inégalement parsemée dans les cristaux. Je suis bien aise de faire connaître cette observation pour éviter à quelques chimistes la perte du temps qu'ils pourraient consacrer à l'étude d'une substance dont l'aspect, et les circonstances de sa formation, semblent réclamer une analyse.

…URS.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	…DU CIEL à midi.	… à midi.
1	756,94	+16,6	20	756,65	+19,0	30	756,62	+18,0	26	757,38	+13,4	52	+20,0	+ 4,8	Nuageux.	S.
2	757,77	+18,0	28	757,13	+19,6	30	756,60	+20,3	59	756,05	+16,8	54	+21,0	+ 7,6	Nuageux.	S. E.
3	753,76	+19,4	50	753,45	+23,0	42	752,68	+23,8	40	754,80	+15,2	50	+25,5	+10,2	Nuageux.	S. E. faible.
4	754,96	+16,6	75	754,43	+20,0	52	753,50	+21,4	43	754,12	+17,2	50	+22,8	+13,8	Nuageux.	O. S. O.
5	753,68	+16,0	82	753,37	+21,8	65	753,04	+25,6	47	757,27	+21,4	67	+26,4	+13,9	Nuageux.	N.
6	756,62	+23,4	40	756,84	+25,2	40	756,40	+27,4	39	758,27	+23,8	70	+27,8	+14,6	Légers nuages.	S. O.
7	759,38	+24,6	30	759,13	+26,2	43	758,27	+27,0	48	759,00	+21,6	52	+28,2	+17,0	Nuageux.	E. S. E.
8	759,32	+21,4	54	759,04	+24,2	48	758,07	+24,2	52	759,34	+20,6	55	+25,5	+16,8	Nuageux.	S. S. E.
9	759,80	+23,0	45	759,32	+25,8	50	759,00	+23,9	48	760,52	+21,6	64	+27,8	+15,8	Nuageux.	N.
10	762,07	+22,7	40	762,10	+28,0	41	761,20	+28,8	33	763,53	+21,8	50	+30,8	+16,0	Beau.	N. O.
11	763,87	+25,1	45	763,70	+26,4	49	762,62	+26,2	52	763,58	+20,2	70	+28,4	+17,0	Nuageux.	S. O.
12	763,12	+23,0	46	762,70	+26,0	43	761,83	+26,8	40	761,72	+21,6	51	+28,1	+17,0	Beau.	N. N. E.
13	761,10	+16,7	80	760,20	+21,2	60	759,02	+22,0	60	759,35	+17,8	75	+23,0	+15,4	Vapeurs épaisses.	N.
14	759,65	+18,2	84	759,42	+17,8	74	758,93	+17,8	70	759,10	+16,8	75	+17,8	+13,5	Couvert.	N.
15	760,27	+17,8	45	762,00	+21,0	44	759,45	+23,8	50	760,40	+19,2	62	+24,6	+12,0	Légers nuages.	N.
16	761,90	+17,8	44	761,74	+20,4	53	760,87	+21,4	49	760,37	+13,6	68	+23,0	+15,0	Nuageux.	N.
17	759,35	+20,0	40	758,97	+21,2	41	758,40	+21,3	50	757,80	+19,0	76	+23,0	+14,0	Couvert.	N. E.
18	757,45	+21,8	40	756,95	+23,8	50	756,77	+22,0	50	757,05	+18,8	78	+25,6	+15,4	Très-nuageux.	N. O.
19	758,95	+17,0	40	758,84	+18,4	50	758,30	+19,8	42	755,89	+15,8	50	+20,9	+13,9	Nuageux.	N. E.
20	757,87	+18,4	40	757,16	+20,0	35	756,40	+21,6	45	757,09	+16,6	60	+23,0	+ 9,5	Nuages et vapeurs.	S. O.
21	758,10	+17,7	65	757,80	+20,4	41	757,02	+21,8	40	757,30	+17,3	55	+23,2	+10,8	Nuageux.	N.
22	756,86	+17,2	40	755,78	+20,9	50	754,74	+22,2	53	753,72	+17,0	67	+23,5	+11,0	Nuageux.	O.
23	751,46	+20,2	40	750,34	+19,9	42	750,85	+13,4	92	752,50	+12,2	93	+21,5	+11,6	Couvert.	S. O.
24	751,00	+16,4	20	748,62	+17,6	40	745,93	+15,6	64	743,42	+12,4	90	+19,0	+ 8,0	Couvert.	S. O. fort.
25	746,64	+11,2	60	747,00	+ 7,6	42	747,52	+10,6	60	750,88	+10,0	93	+14,1	+ 7,6	Pluie et gresil.	O. N. O.
26	756,27	+14,2	50	756,43	+17,0	43	755,13	+15,2	47	751,15	+14,8	70	+18,4	+ 8,0	Nuageux.	O.
27	755,74	+12,2	60	757,34	+14,1	30	757,93	+15,3	38	761,64	+ 9,0	84	+15,8	+ 9,0	Très nuageux.	O.
28	762,92	+10,4	86	762,50	+16,2	40	762,63	+13,6	86	762,84	+12,1	70	+16,2	+ 6,6	Nuageux.	O.
29	761,77	+14,6	35	761,17	+15,6	30	760,40	+16,8	36	760,22	+13,0	50	+17,7	+ 6,8	Nuageux.	E.
30	759,82	+17,0	30	759,04	+19,0	26	758,16	+20,4	30	758,25	+16,4	44	+21,4	+ 6,2	Nuages clairs.	E.
1	757,43	+20,2	46	757,15	+23,3	44	756,84	+24,0	42	757,70	+19,3	56	+25,6	+13,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	760,36	+19,3	50	759,97	+21,6	50	759,26	+22,3	51	759,64	+18,4	66	+23,6	+14,3	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,270
3	756,03	+15,1	49	755,60	+16,8	40	755,03	+16,5	52	755,19	+13,4	72	+19,1	+ 8,6	Moyennes du 21 au 30	Terrasse, 2,951
	757,94	+18,2	48	757,82	+20,6	41	756,94	+30,9	48	757,47	+17,1	64	+22,8	+11,9	Moyennes du mois, + 17,3	

Examen de quelques Combustibles ;

PAR M. P. BERTHIER.

Les combustibles devenant chaque jour plus rares et plus chers, depuis que l'industrie en fait une si grande consommation, il importe de bien connaître leur composition et leurs propriétés, afin de pouvoir en régler l'emploi avec économie, et juger si l'on en retire tous les avantages calorifiques qu'ils sont susceptibles de produire. Je vais rapporter, dans cet article, le résultat de l'analyse immédiate d'un certain nombre de houilles, de lignites, de tourbes, de bois et de charbons de bois, qui n'ont pas encore été soumis à l'examen chimique, et je donnerai en même temps l'expression du pouvoir calorifique de la plupart de ces combustibles.

J'ai décrit, avec détail, dans mon *Traité des essais par la voie sèche* (tome Ier, page 228), la méthode que je suis pour déterminer le pouvoir calorifique des combustibles. Elle repose sur cette hypothèse, que tous les faits tendent à faire admettre, savoir : que les quantités de chaleur émise pendant la combustion sont proportionnelles aux quantités d'oxigène absorbé, et elle se réduit à évaluer ces quantités d'oxigène par les poids de plomb que donnent les différens combustibles quand on les brûle au moyen de la litharge. Voici comment se fait l'opération. On prend 1 gramme du combustible, réduit en particules aussi ténues que possible : si c'est du charbon, de la houille ou du coke, on le porphyrise, pour l'amener

à l'état de poudre impalpable : si c'est du bois, on se procure de la sciure très menue, au moyen d'une scie extrêmement mince, ou bien en le râpant avec une lime à grains serrés. On mêle la poudre avec une quantité de litharge un peu plus grande que celle qu'elle peut réduire, 20 grammes au moins, 40 grammes au plus : on connaît toujours cette quantité approximativement, d'après la nature et l'aspect du combustible. On introduit le mélange avec soin au fond d'un creuset de terre, et l'on met par dessus 20 à 30 grammes de litharge pure : ce creuset doit être à moitié rempli tout au plus ; on le place sur un fromage, dans un fourneau de calcination déjà échauffé, et rempli de charbon bien allumé ; on met dessus un couvercle, et l'on chauffe graduellement. Il y a ramollissement, bouillonnement, et quelquefois boursoufflement. Lorsque la fusion est complète, on couvre le creuset de charbon, et l'on donne un coup de feu, que l'on maintient pendant un temps suffisant pour que l'excès de litharge forme un verre en dissolvant une portion de la silice du creuset, mais en ayant attention cependant de ne pas le prolonger assez pour que celui-ci risque d'être percé. Le creuset étant refroidi, on le casse, et le culot de plomb s'en sépare au premier choc ; il n'adhère pas non plus à la scorie, parce qu'elle est silicatée, tandis que de la litharge pure, non seulement y adhérerait, mais encore y pénétrerait en certaine quantité et en augmenterait le poids notablement.

Le carbone produirait, avec la litharge, exempte de minium, 34 fois son poids de plomb, et le gaz hydrogène 103,7 fois son poids. On peut, d'après ces données trouver pour un combustible quelconque son équiva

n carbone, soit en hydrogène, sous le rapport
alorifique. Lorsqu'un combustible renferme
es volatiles, on en connaît la proportion par
mmédiate : si, de plus, on recherche la propor-
mb qu'il donne avec la litharge, il est facile de
quivalent en carbone des matières volatiles, et
de savoir quelle est la valeur calorifique des
que l'on dégage d'un combustible, en le sou-
a carbonisation. Ces évaluations, auxquelles
t d'une manière si simple, offrent de l'intérêt,
pres à bien faire connaître la valeur relative
es combustibles, et le meilleur usage que l'on
de chacun d'eux.

iéralement adopté, pour exprimer le pouvoir
des combustibles, une unité, que l'on a ap-
rie, qui représente la quantité de chaleur
pour échauffer de 1° un poids d'eau liquide
du corps. Lorsque l'on connaît la proportion
ue donne un combustible avec la litharge, il
calculer son pouvoir calorifique en *calories*,
'on a déterminé, par expérience directe, le
que le charbon peut échauffer de 1°. Ce
lon M. Despretz, 7815 fois celui du charbon ;
ce corps donne, avec la litharge, 34 fois
de plomb, il s'ensuit que chaque partie de
uite par un combustible équivaut à 230 unités
ou *calories*.

Houilles.

uelque temps on emploie, dans les hauts
de la houille en nature et non carbonisée,

soit pure, soit, et le plus souvent, mêlée avec des proportions diverses de coke, et il en est résulté une grande économie dans les dépenses. On avait bien prévu que les houilles peu bitumineuses, telles que les variétés qui sont désignées dans le département du Nord, le pays de Liége, de Rolduc, etc., sous le nom d'anthracite, pourraient être employées de cette manière, et l'on avait plusieurs fois conseillé d'en faire l'essai; mais l'expérience a prouvé, comme on va le voir, que ces variétés, bien que préférables à toutes les autres pour cet usage, ne sont cependant pas les seules que l'on puisse brûler dans les hauts fourneaux sans les carboniser, et qu'un grand nombre de houilles, quoique très bitumineuses, sont susceptibles d'être aussi employées avec un égal succès. Il paraît que les seules conditions essentielles sont que les houilles n'éprouvent pas une fusion trop liquide, qu'elles ne se boursoufflent pas trop, et que leur pouvoir calorifique soit considérable.

Voici la composition de six variétés de houilles d'Angleterre, dont on se sert avec grand avantage dans les hauts fourneaux de ce pays, sans les carboniser.

	DOWLAIS. (1)	LA TYNE. (2)	LA CLYDE. (3)	TIPTON. (4)	DERBYSHIRE. Dure. (5)	DERBYSHIRE. Tendre (6)
Charbon	0,795	0,675	0,605	0,550	0,570	0,515
Cendres	0,030	0,025	0,045	0,030	0,030	0,030
Matières volatiles	0,175	0,300	0,350	0,420	0,400	0,455
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

(1) *Houille de Dowlais* (pays de Galles). Les four

neaux dans lesquels on l'emploie sont alimentés par de l'air froid. Elle est d'un beau noir éclatant, lamelleuse dans un sens, à cassure inégale ou conchoïde dans les autres sens, fragile. Sa poussière est d'un noir pur. Elle est peu collante et ne se boursouffle presque pas en se carbonisant; elle laisse, par la combustion, 0,03 de cendres argileuses, parfaitement blanches, ce qui prouve qu'elle contient très peu de pyrites.

Elle donne, avec la litharge, 31,8 de plomb. Les 0,795 de charbon qu'elle contient en produiraient 27,0; les 0,175 de matières volatiles en donnent donc 4,8, et équivalent par conséquent à 0,14 de charbon. Et, au total, cette houille doit produire autant de chaleur que 0,935 de carbone pur. C'est une des plus riches et des meilleures que l'on connaisse. Elle a de l'analogie avec les anthracites de Fresnes, Rolduc, etc.

(2) *Houille de la Tyne.* D'un beau noir brillant, elle est collante et se boursouffle en se carbonisant.

(3) *Houille de la Clyde* (Écosse). Noire, schisteuse, fragile. Elle est collante et elle se boursouffle par la calcination; elle contient près de 0,02 de pyrites, ce qui doit nuire beaucoup à la qualité du fer. Les matières volatiles qu'elle donne à la distillation, se composent de 0,045 d'eau, 0,166 de matières huileuses, et 0,139 de substances gazeuses.

(4) *Houille de Tipton* (dans le Staffordshire). Elle est collante, mais elle se boursouffle très peu.

(5) (6) *Houilles du Derbyshire.* Employées dans le haut fourneau de Butterly, alimenté par de l'air chaud.

(5) *Houille dure* (cherrycoal). D'un noir un peu gris, feuilletée, à couches alternatives, minces, les unes

luisantes, les autres presque mattes, fragile. Sa pou siére est noire. Par calcination, les morceaux se gonfle un peu, s'arrondissent sur les bords sans se fondre, ne sé soudent que faiblement les uns aux autres. Ell laisse des cendres parfaitement blanches, ce qui prouv qu'elle ne contient pas de pyrites. Elle donne, avec l litharge, 27,2 de plomb. Les 0,57 de charbon qu'ell contient en donneraient 19,3; les 0,40 de matières vola tiles en produisent donc 7,9, et équivalent par consé quent à 0,233 de charbon.

(6) *Houille tendre* (soafcoal). Elle ne diffère de l précédente, qu'en ce que les parties luisantes dominen sur les parties mattes. Elle donne, avec la litharge, 26,3 de plomb, et équivaut par conséquent à 0,755 d charbon.

Cinq houilles de diverses localités ont donné, à l'ana lyse, les résultats suivans :

	ESCHWEILLER. (1)	MAYENNE. (2)	SCHAUNBOURG. (3)	CANNEL COAL. VIGAN. (4)	GLASGOW (5)
Charbon.	0,783	0,685	0,766	0,410	0,510
Cendres	0,037	0,090	0,024	0,050	0,040
Matières volatiles .	0,180	0,225	0,210	0,540	0,450
	1,000	0,000	1,000	1,000	1,000

(1) *Houille d'Eschweiller*, près Aix-la-Chapell (grand duché du Rhin). Elle se trouve dans un terrai de grès. Elle est feuilletée, d'un beau noir, et très écl tante. Elle brûle avec une flamme très longue, et en boursoufflant beaucoup. Elle produit 31 de plomb av

la litharge, d'où il suit qu'elle équivaut à 0,90 de charbon. Les matières volatiles qui s'en dégagent par la calcination se composent de 0,08 de gaz, et de 0,10 d'eau et de bitume, et elles équivalent à 0,13 de charbon. Les cendres sont argileuses et contiennent une petite quantité de sulfate de chaux.

(2) *Houille de Saint-Pierre-la-Cour* (département de la Mayenne). Elle se trouve dans un terrain de grès. Elle est très éclatante, d'un noir pur; sa cassure est inégale dans presque tous les sens, et lamelleuse seulement çà et là; elle est tellement fragile qu'elle tombe en poudre grenue sous la pression des doigts. Sa poussière porphyrisée est d'un brun chocolat foncé. Elle se ramollit à la moindre impression de la chaleur, en laissant dégager un peu d'eau, puis elle se fond complétement, et donne des huiles jaunâtres en se boursouflant excessivement. Elle brûle avec flamme et fumée, en répandant une odeur purement bitumineuse. Elle produit 27 de plomb, avec la litharge, et elle équivaut par conséquent à 0,79 de charbon. Les matières volatiles se composent de 0,11 de gaz, 0,01 d'eau et 0,105 de substances huileuses, et elles équivalent à 0,105 de charbon. Le plus souvent, les cendres sont blanches; mais quelquefois elles sont colorées en rouge par de l'oxide de fer qui provient du grillage des pyrites.

(3) *Houille d'Obernkirchen*, près Büchebourg, principauté de Schauenbourg, à l'ouest des montagnes du Hartz. La couche a $0^m,60$ de puissance et une inclinaison de 4° à 5°. Elle est interposée entre des grès, qui prennent la texture schisteuse au contact du combustible. Quelques personnes croient qu'elle appartient à la partie

supérieure des formations jurassiques qui l'avoisinent; mais la plupart des géologues la considèrent comme dépendante du grès qui occupe la partie inférieure du terrain de craie.

Cette houille est d'un beau noir très éclatant, lamelleuse, fragile, et se casse en fragmens rhomboïdaux; sa poussière est d'un noir tirant un peu sur le brun; sa pesanteur spécifique est de 1,276 à 1,290. Lorsqu'on la calcine, elle se fond promptement en masse pâteuse, et laisse un coke compacte ou à petits pores, d'un beau gris métallique. Chauffée au contact de l'air, elle s'embrase promptement, en se ramollissant et en se collant, elle répand une flamme jaune, peu élevée, accompagnée de fumée, et elle exhale l'odeur franche du bitume. Elle produit, avec la litharge, 30,9 de plomb, d'où il suit qu'elle équivaut à 0,91 de charbon, et que les 0,21 de matières volatiles représentent 0,144 de ce combustible. Les cendres sont d'un blond pâle et se composent d'argile, mêlée d'une certaine quantité de chaux.

On sait que les formations calcaires ne fournissent en général que des houilles très médiocres. La houille de Schauenbourg, qui appartient à une semblable formation, est donc remarquable par son excellente qualité, elle est comparable aux meilleures de celles que l'on rencontre dans les terrains de grès. On en fait du coke, que l'on emploie maintenant avec grand avantage dans toutes les usines métallurgiques du Harz.

(4) *Cannel coal du Vigan* (Lancashire). Exploité dans un terrain de grès houiller. Il est compacte, à cassure conchoïde luisante dans tous les sens, d'un noir peu foncé et un peu brun. Sa poussière est noire, tirant aussi

un peu sur le brun. Chauffé dans un tube de verre, il décrépite faiblement, donne d'abord de l'eau pure et ensuite des huiles de plus en plus épaisses. Par calcination en vase clos, il laisse un coke qui jouit d'un grand éclat métallique ; les différens morceaux se ramollissent sans se boursouffler et se collent tous ensemble, mais la masse n'éprouve pas de fusion complète et ne se boursouffle aucunement. Il s'embrase très aisément en décrépitant un peu, et brûle avec une longue flamme, accompagnée de beaucoup de fumée : les morceaux continuent à brûler long-temps après qu'on les a retirés du foyer, et ils laissent des cendres très légèrement briquetées. Chauffée avec la litharge, cette houille ne donne que 23,5 de plomb, et elle n'équivaut par conséquent qu'à 0,69 de charbon. Les 0,54 de matières volatiles qu'elle abandonne par la distillation, ne représentent donc que 0,28 de ce combustible, ce qui fait voir qu'elles sont très oxigénées.

(5) *Cannel coal des environs de Glasgow* (Écosse). Exploité dans un terrain de grès, qui fournit un grand nombre d'autres variétés de houilles. Il a absolument le même aspect que celui du Vigan, et il brûle de la même manière. Par calcination, il donne un coke d'un gris métallique, éclatant à l'extérieur, mais d'un noir grisâtre à l'intérieur. Les morceaux décrépitent sans se fendiller, ils ne changent ni de forme ni de volume; mais ceux qui se trouvent en contact immédiat se soudent les uns avec les autres sans se ramollir. Il produit 24,9 de plomb, avec la litharge, d'où il suit qu'il équivaut à 0,733 de charbon, et que les matières volatiles ne représentent que 0,223 de ce combustible.

Le cannel coal est une houille d'assez bonne qualité, mais qui doit être qualifiée de houille sèche. Il n'est pas du tout attaqué par la potasse caustique bouillante.

Lignites.

Il est incontestable aujourd'hui que les matières combustibles qui sont enveloppées dans les couches pierreuses dont se compose l'écorce du globe, sont le produit de l'altération plus ou moins profonde d'arbres et de plantes d'espèces diverses. La cause, quelle qu'elle soit, qui, par son action chimique, a converti de si grandes masses végétales en houilles de toutes qualités, très énergique dans l'origine, s'est successivement affaiblie, et elle paraît être tout à fait anéantie actuellement. Les combustibles qui se trouvent dans les terrains intermédiaires et secondaires sont ceux auxquels on applique particulièrement la dénomination de houille, et l'on appelle *lignites* ceux qu'on rencontre dans les terrains tertiaires, parce qu'en général on y reconnaît encore la texture du bois. Mais il est vrai de dire que tous les combustibles tertiaires ne sont pas ligneux, et qu'il n'est pas rare de rencontrer des lignites dans la formation crayeuse et même dans des formations antérieures. On va en voir un exemple dans le tableau suivant, qui présente la composition d'un certain nombre de lignites.

	VAL-PINEAU. (1)	GARDANNE. (2)	FUVEAU. (3)	SAINT MARTIN DE VAUD. (4).	KOEPFUARCH. (5)	ELBOGEN. (6)
Charbon	0,365	0,418	0,360	0,450	0,410	0,240
Cendres	0,065	0,152	0,110	0,110	0,120	0,067
Matières volatiles	0,570	0,430	0,530	0,440	0,470	0,693
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

(1) *Lignite de Val-Pineau* (Sarthe), entre Alençon et Mamers. Il se trouve dans l'oolithe inférieure. Il est compacte, à cassure unie et luisante, noir, çà et là brunâtre : on y reconnaît la texture du bois. Il brûle avec flamme sans se ramollir ni changer de forme. A la distillation, il donne 0,18 d'eau acide, beaucoup d'huile jaune très volatile, une très petite quantité seulement de goudron brun, et 0,156 de substances gazeuses. Par la combustion, il laisse des cendres presque blanches, qui sont purement argileuses. Il donne, avec la litharge, 19,25 de plomb, et équivaut par conséquent à 0,57 de charbon, d'où il suit que les matières volatiles ne représentent que 0,205 de ce combustible; aussi remarque-t-on qu'elles renferment beaucoup d'eau.

Il y a des lignites qui se dissolvent en grande partie dans l'ammoniaque ou dans la potasse, comme on le verra plus loin; mais le lignite de Val-Pineau n'est pas sensiblement attaquable par ces alcalis.

(2) *Lignite de Gardanne*, près Aix (Bouches-du-Rhône), faisant partie d'un terrain calcaire tertiaire d'eau douce. Il est schisteux ou feuilleté, d'un noir brillant, à cassure conchoïde ou unie, assez dur. Il contient,

outre de l'argile, environ 0,044 de pyrite : aussi laisse-t-il des cendres très rouges, et dans lesquelles on trouve une petite quantité d'acide sulfurique. Il ne change pas de forme par la calcination, et laisse dégager de l'eau acide, une huile jaunâtre qui se fonce en couleur à l'air, et une assez grande quantité de goudron épais. Il donne 22 de plomb, avec la litharge; son équivalent en charbon est donc de 0,645, et celui des matières volatiles de 0,227. L'ammoniaque ne l'attaque pas, mais la potasse lui fait perdre environ 0,01 de son poids en se colorant en brun.

(3) *Lignite de Fuveau,* près Martigues (Bouches-du-Rhône), gisant dans le même terrain que le lignite de Gardanne. Il est compacte, un peu rubanné, d'un noir tirant sur le gris, assez éclatant, à cassure presque lisse. Sa poussière est d'un noir légèrement brunâtre. Par la calcination, il se fendille sans se fondre ni même se déformer, et il laisse un coke noir brillant, mais non métalloïde. Les matières volatiles se composent de 0,17 de gaz, 0,13 au moins d'eau acide et d'huile, et de bitume. Ses cendres sont parfaitement blanches et renferment le cinquième de leur poids de chaux. Il produit, avec la litharge, 21 de plomb, et équivaut par conséquent à 0,68 de charbon, d'où il suit que les 0,53 de substances volatiles ne représentent que 0,27 de ce combustible. L'ammoniaque n'attaque pas le lignite de Fuveau; mais la potasse caustique bouillante en dissout environ la cinquième partie et prend une couleur brune extrêmement foncée.

(4) *Lignite de Saint-Martin-de-Vaud* (canton de Vaud), qui se trouve en couches dans la mollasse. Il est

compacte, d'un noir terne, à cassure presque unie, très fragile. Par calcination, il ne change ni de forme ni d'aspect, et il laisse dégager 0,29 de matières liquides, contenant une grande quantité de goudron très épais, et 0,15 de substances gazeuses. Il brûle avec une flamme longue, accompagnée de beaucoup de fumée, sans répandre d'odeur désagréable. Ses cendres contiennent :

0,39	d'argile,
0,43	d'oxide de fer,
0,28	de sulfate de chaux.
1,00	

Le sulfate de chaux se trouve en totalité tout formé dans le lignite, qui d'ailleurs ne renferme pas de pyrites. Il est absolument inattaquable par l'ammoniaque. Il produit avec la litharge, 22,6 de plomb, ce qui donne pour son équivalent en charbon 0,665, et pour celui des 0,44 de matières volatiles 0,215.

(5) *Lignite de Koep-Fuarch,* près Horgen, sur le bord du lac de Zurich, en couches dans la mollasse. Il est compacte, d'un noir un peu gris, mais luisant, rubanné de zones parallèles, les unes plus noires que les autres, parsemé de taches blanches, dues à un mélange de carbonate de chaux. Sa cassure est unie ou conchoïde. Par calcination, il donne un coke luisant, mais non métalloïde, ayant à peu près le même aspect que le lignite intact et qui conserve exactement la forme des morceaux. Il brûle avec une flamme accompagnée de beaucoup de fumée, en répandant une odeur bitumineuse, et il laisse des cendres d'un blond pâle, qui font gelée avec

les acides, par l'effet de la réaction de la chaux qu'elles renferment sur l'argile.

Ce lignite, débarrassé du carbonate de chaux dont il est mélangé, au moyen de l'acide muriatique, ne cède rien à l'ammoniaque, mais la potasse caustique lui fait perdre un cinquième de son poids. Le résidu, devenu inattaquable et bien lavé, a le même aspect que le lignite non altéré; sa poussière est noire, et, en le brûlant par la litharge, on trouve qu'il équivaut à 0,60 de charbon.

(6) *Lignite d'Elbogen*, en Bohême. Il forme une couche puissante dans un terrain argileux tertiaire. On l'emploie pour cuire la porcelaine dans la manufacture de MM. Haidinger. Il est compacte, homogène comme du jayet, à cassure conchoïde luisante, noir, mais sa poussière est couleur de tabac claire. Par calcination, il décrépite légèrement, en laissant dégager de l'eau, puis il se volatilise des huiles qui exhalent une odeur bitumineuse non désagréable, et il reste un coke non aggloméré, mais dont les morceaux sont un peu arrondis sur les bords; la proportion des gaz s'élève à 0,14 ou 0,15. Il brûle en répandant une grande fumée et avec une longue flamme, et le coke qui reste s'incinère ensuite comme du charbon de bois. Les cendres sont de couleur briquetée pâle, et se composent d'argile mêlée d'une petite quantité d'oxide de fer et de chaux.

Ce lignite produit 18,2 de plomb avec la litharge : il équivaut donc à 0,54 de charbon, et la partie volatile à 0,30. Sous le rapport calorifique, il est de beaucoup préférable au bois et même aux meilleures tourbes. Mis en digestion dans de l'ammoniaque, il perd les 0,10 de son poids; traité ensuite par la potasse, il se réduit à

, et le résidu donne, avec la litharge, la même pro-
.on de plomb que le lignite intact.

a exploite, dans trois endroits différens de la Grèce, ir : 1° en Élide, sur les bords de l'Alphée; 2° à Tri-is, en Messénie; 3° à Koumi, en Eubée, des lignites lles propriétés sont remarquables; ils se trouvent dans errain que l'on croit être tertiaire, et contemporain alcaire d'eau douce parisien. Des échantillons de ces ites ayant été rapportés en France, et remis au labo-ire de l'École des Mines, par monsieur le consul gé-al d'Eichtahl, je me suis occupé de leur examen nique. Ils sont feuilletés, à feuillets épais, très fen-és, à cassure inégale conchoïde en petit, d'un noir , mat ou peu luisant. Ils présentent beaucoup d'in-s d'organisation, et il y a des morceaux qui ont servé entièrement la structure du bois. Leur poussière d'un brun foncé, presque noire. Chauffés dans un e de verre, ils laissent dégager beaucoup d'eau pure nsuite une huile blanche ou d'un jaune de miel, peu rante, et tellement volatile, qu'elle sort entièrement tube. Il ne se produit pas du tout d'huiles épaisses, e résidu a absolument le même aspect que le lignite arel.

'ar calcination, les morceaux se fendillent, mais sans briser, se déformer ou se ramollir, et il reste un coke n gris noir ou d'un gris mat, à peine métalloïde.

Ces lignites s'embrasent très aisément et brûlent avec amme, presque sans fumée, et en répandant une odeur amineuse faible; et le résidu se consume ensuite lente-nt, sans exhaler aucune odeur sulfureuse. Ils laissent cendres qui se composent essentiellement d'argile et

de chaux, et qui renferment quelquefois une trace d
sulfure de calcium.

La potasse et l'ammoniaque en séparent, en les dis
solvant, des acides organiques, analogues à l'*ulmine*
qui s'y trouvent en proportion plus ou moins grande, e
qui y sont contenus en état de combinaison avec de l
chaux, du moins pour la plus grande partie, ce que l'o
n'avait pas encore observé. Ces trois lignites ont donn
à l'analyse les résultats suivans :

	ALPHÉE. (1)	TRIPHILIS. (2)	KOUMI. (3)
Charbon.	0,275	0,310	0,340
Cendres.	0,160	0,180	0,125
Matières volatiles.	0,565	0,510	0,535
	1,000	1,000	1,000

(1) *Lignite des bords de l'Alphée.* Il donne, avec l
litharge, 16,3 de plomb, et il équivaut par conséquen
à 0,475 de charbon, tandis que les 0,565 de matière
volatiles n'en représentent que 0,20.

Lorsqu'on le distille lentement, il passe d'abord 0,2
d'eau à peu près pure, mais rougissant légèrement le tou
nesol, puis il se produit des vapeurs blanches épaisses q
se condensent dans le récipient, sous forme d'un endu
visqueux presque solide, couleur de miel; après cela, e
jusqu'à la fin, vient une huile rouge, mais en petit
quantité, et qui est très volatile, puisqu'elle passe en to
talité dans le col de la cornue, et qu'il ne s'en dépose p
de traces dans le dôme. Ces huiles s'altèrent rapidemen

à l'air, et deviennent d'un rouge de plus en plus foncé; elles exhalent une odeur résineuse désagréable. Elles se dissolvent presque en totalité dans l'alcool et dans la potasse; elles se dissolvent aussi, mais partiellement, dans l'ammoniaque; en saturant les liqueurs alcalines avec un acide, la substance organique s'en sépare sous forme de grumeaux couleur de miel et de consistance molle.

La potasse caustique attaque fortement le lignite de l'Alphée, et en dissout plus des trois quarts: la liqueur est d'un brun très foncé. L'ammoniaque caustique ne l'attaque aucunement, mais le carbonate d'ammoniaque le dissout en grande partie, comme la potasse. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide muriatique, il ne se dissout pas la plus petite trace de matière combustible, mais toute la chaux se dissout sans qu'il se manifeste la plus légère effervescence, ce qui prouve que cette terre est à l'état de combinaison avec un acide organique. La liqueur muriatique renferme 0,028 d'oxide de fer et d'alumine, qui proviennent de l'argile, et 0,06 de chaux. La matière, traitée par l'acide muriatique, étant mise en digestion avec de l'ammoniaque caustique, laisse dissoudre au moins 0,20 de la substance organique qui était auparavant combinée avec la chaux, et qui donne à la dissolution une couleur brune, excessivement intense. La partie insoluble est noire et remplie d'une multitude de parties filamenteuses, qui lui donnent l'aspect d'un feutre: elle est encore en partie soluble dans la potasse. Le résidu, desséché, donne 20 fois son poids de plomb avec la litharge; les 0,71 qui restent après l'action de l'acide muriatique et de l'ammoniaque en donneraient

donc seulement 14,2, et comme le lignite intact en pro
duit 16, il s'ensuit que les 0,20 de substances organ
ques, dissoutes par l'ammoniaque, n'en donnent qu
1,8, et n'équivalent par conséquent qu'à 0,053 de char
bon, ou aux 0,265 de leur poids. Elles sont donc tr
oxigénées : on ne peut cependant tirer de cette expérien
aucune conséquence précise relativement à leur comp
sition, parce qu'elles sont probablement combinées dan
le lignite avec une certaine quantité d'eau.

Le lignite de l'Alphée, après qu'il a été soumis à l'ac
tion de l'acide muriatique et de l'ammoniaque, et qu'il
été bien desséché, ne donne, à la distillation, que très pe
d'eau et d'huile couleur de miel, mais au contraire beau
coup de cette huile rouge, assez volatile pour qu'elle pass
en totalité dans le récipient et le col de la cornue à la ch
leur sombre. Le résidu pèse 0,60; mais, par la calcina
tion au creuset de platine, il se réduit à 0,54, qui, pa
combustion, laissent 0,0 de cendres argileuses, e
sorte que l'analyse donne :

Charbon	0,445
Cendres.............	0,095
Matières volatiles	0,460
	1,000

On a vu plus haut que cette matière produit 20 d
plomb, avec la litharge; il en résulte qu'elle équivaut
0,59 de charbon, et que les 0,460 de matières volatile
qu'elle abandonne par la calcination, représentent 0,15
de ce combustible.

La dissolution ammoniacale de l'acide organique

ait du lignite de l'Alphée, perd promptement son
s d'alcali, sans se troubler, lorsqu'on la soumet à l'é-
ration ; en la concentrant fortement, elle se prend
nasse sirupeuse, non susceptible d'être filtrée. Si on
apore tout à fait à siccité, elle donne une substance
ne, cassante, presque insoluble dans l'eau et même
s l'ammoniaque. La dissolution ammoniacale, débar-
sée de son excès d'alcali par l'ébullition, est complé-
nent décolorée par les sels terreux et métalliques
aryte, chaux, magnésie, alumine, fer, zinc, cobalt,
ivre, etc.). La base du sel forme, avec l'acide orga-
que, un nouveau sel qui est tout à fait insoluble dans
au, puisque la liqueur se décolore complétement. Ces
rers sels sont floconneux et d'un brun très foncé. Il
t probable que l'on pourrait les fixer sur les étoffes.

L'acide organique est séparé de sa combinaison ammo-
acale par tous les acides forts, entre autres par l'acide
lfurique étendu. Il se dépose peu à peu en flocons
n brun rouge, légers, qui se rassemblent au fond du
e à l'état d'une matière visqueuse, et que l'on peut
ément filtrer et laver complétement. Il a la consistance
n extrait ; par la dessiccation il diminue considérable-
nt de volume, et se prend en morceaux compactes,
assure conchoïde éclatante, d'un beau noir comme le
et. Sa poussière est d'un noir un peu brun. Par distil-
ion, il ne change ni de forme ni d'aspect, et il ne
se dégager que des substances huileuses. Il ne pro-
it, avec la litharge, que 15,4 de plomb, d'où il suit
'il n'équivaut qu'à 0,453 de charbon. Il est donc très
igéné. Il a les plus grands rapports avec l'*ulmine;*

mais l'analyse élémentaire pourra seule faire voir si ces deux acides sont identiques.

Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur le lignite de l'Alphée, puis qu'on y ajoute une petite quantité d'eau, et qu'on laisse digérer à froid, il y a action prompte, sans production d'acide sulfureux ni dégagement d'aucun gaz, et la liqueur devient d'un brun très foncé. Néanmoins, la totalité du lignite ne se dissout pas, et la partie dissoute est évidemment l'acide organique. Si l'on étend d'eau, l'acide dissous se précipite aussitôt en totalité sous forme de flocons bruns, et la liqueur devient tout à fait incolore. Mais comme ces flocons sont plus légers que le résidu de lignite non attaqué, on peut aisément séparer l'un de l'autre par lévigation; on trouve ainsi que la partie insoluble desséchée est réduite à 0,50. C'est donc là un excellent moyen d'en extraire l'acide organique. Cet acide, ainsi préparé, est soluble dans l'ammoniaque, et se dissout aussi en petite quantité dans l'alcool.

(2) *Lignite de Triphilis.* Il est tout à fait semblable au précédent. Il donne 16,3 de plomb avec la litharge: il équivaut donc à 0,484 de charbon et la matière volatile à 0,17 seulement.

Il ne contient que 0,028 de chaux, qui s'y trouve en totalité combinée avec un acide organique soluble dans l'ammoniaque, mais seulement après qu'il a été séparé de cette terre par l'acide muriatique. 100 gr. de lignite traités par l'acide muriatique et desséchés se sont réduits à 84g,5, ce qui prouve qu'il a dû se dégager de l'eau en même temps que la chaux s'est dissoute avec une certaine quantité d'alumine et d'oxide de fer. Sou-

mis ensuite à l'action de l'ammoniaque et bien lavé, le résidu s'est réduit à 64 gr. : il s'est donc dissous 19g,15 d'acide organique. La matière ainsi traitée et bien desséchée a donné à l'analyse :

Charbon	0,370
Cendres.............	0,160
Matières volatiles	0,470.
	1,000

(3) *Lignite de Koumi.* Il est semblable aux précédens, et il jouit des mêmes propriétés ; mais il ne contient qu'une faible proportion d'acide organique qui s'y trouve en combinaison avec environ 0,015 de chaux. Il produit 15,8 de plomb avec la litharge et équivaut par conséquent à 0,466 de charbon, et les 0,535 de matières volatiles qu'il abandonne par la calcination représentent 0,126 de ce combustible.

On trouve dans la plupart des mines de lignite des débris de végétaux ligneux, des branches et jusqu'à des arbres tout entiers qui ont conservé non seulement la structure, mais même la flexibilité, la couleur et toutes les propriétés physiques des bois ordinaires. La mine d'Usnach, située près de Roperschewyl, dans les mollasses qui bordent la rive septentrionale du lac de Zurich, est remplie de semblables débris. Ils s'y trouvent en morceaux de toute grosseur, fracturés et souvent aplatis : ces morceaux sont enduits de toutes parts de la matière même du lignite, mais on peut aisément en détacher celle-ci et se procurer du bois fossile pur. Ce bois est très fibreux, flexible, dur, susceptible d'être travaillé et de

prendre un beau poli, et d'un brun de noyer foncé. Il donne à l'analyse :

Charbon..........	0,196
Cendres..........	0,014
Matières volatiles...	0,790
	1,000

Il produit avec la litharge 14,6 de plomb au moins, équivalant à 0,43 de charbon, dont 0,234 proviennent des matières volatiles. Ces résultats prouvent que le bois d'Usnach a dû subir une certaine altération dans le sein de la terre, puisque les bois ordinaires ne produisent pas, à beaucoup près, autant de charbon par la calcination rapide et qu'ils ne sont pas aussi riches en combustible.

Tourbes.

On trouve des dépôts considérables de tourbes à la surface du sol dans un grand nombre d'endroits, principalement dans les lieux marécageux. Depuis que le bois est devenu rare, on a appris à appliquer ce combustible à des usages très variés et presque toujours avec grand avantage. Il se compose essentiellement de débris de végétaux de toutes sortes, les uns intacts et les autres plus ou moins altérés par l'effet d'une longue exposition à l'action de l'air et de l'humidité. Les végétaux altérés tels qu'ils se trouvent dans la tourbe, constituent une substance particulière à laquelle Thaër et Einof ont reconnu les propriétés acides, que MM. Dœbereiner et Springel ont nommée *acide de l'humus*, et qui plus tard

a reçu le nom *d'ulmine*. Cette substance est plus riche en carbone et moins oxigénée que le bois, en sorte que si on la trouvait pure elle développerait en brûlant beaucoup plus de chaleur que ce dernier ; aussi, quoiqu'elle soit mélangée dans les tourbes avec des végétaux non altérés et du sable, il est rare qu'à poids égaux, celles-ci ne donnent pas plus de chaleur que les bois ordinaires. Le sable dont les tourbes sont mélangées s'y trouve dans des proportions extrêmement variées, et il est toujours de même nature que les roches environnantes, ce qui prouve qu'il est uniquement formé des débris de celles-ci. On a dit souvent que les tourbes contenaient des pyrites de fer ; mais ce fait n'a pas encore été constaté. A la vérité, il y a des tourbes qui laissent des cendres sulfureuses et qui donnent à la distillation une certaine quantité de gaz hydrogène sulfuré ; mais quand on les examine de près on voit que la matière sulfureuse de la cendre est du sulfure de calcium et non du sulfure de fer, et tout porte à croire que quand il y a du soufre dans une tourbe, il s'y trouve tout entier à l'état de sulfate de chaux. La seule espèce minérale qui paraisse se former journellement dans les tourbes est le phosphate de fer bleu ; il s'y rencontre en amas pulvérulens, et encore ne l'observe-t-on qu'assez rarement.

L'ulmine contenue dans les tourbes se dissout toujours dans la potasse, ce que Proust avait déjà observé. Elle se dissout toujours aussi dans le carbonate d'ammoniaque ; mais l'ammoniaque caustique tantôt la dissout et tantôt ne la dissout pas. Elle la dissout lorsque la tourbe ne contient pas du tout de chaux, et au contraire elle ne

la dissout pas, ou elle ne la dissout qu'en partie, lorsqu
la tourbe est calcaire. Dans ce dernier cas, si l'on fa
d'abord digérer la tourbe avec de l'acide muriatiqu
toute la chaux se dissout et après cela l'ulmine devie
soluble en totalité dans l'ammoniaque. Ainsi, sous to
les rapports, les tourbes se comportent avec les alcal
de la même manière que les lignites de la Grèce : il e
d'après cela indubitable que, comme dans ces lignite
l'acide organique s'y trouve souvent en combinais
avec de la chaux et forme un sel sur lequel l'ammoniaq
n'a pas d'action, mais que la potasse et le carbonate d'a
moniaque peuvent décomposer. Ce n'est cependant p
la chaux qui détermine la transformation de la matiè
ligneuse en ulmine, car il y a des tourbes qui ne so
presque que de l'ulmine pure et qui ne renferment pas
chaux; mais c'est au contraire l'ulmine qui, par sa pui
sance acide, donne naissance à l'ulmate de chaux en cha
sant l'acide carbonique du carbonate de chaux, quan
les matières terreuses mêlées dans la tourbe sont calcaire
Effectivement on remarque que quand le carbonate
chaux domine dans ces matières terreuses, il ne se d
sout pas du tout d'ulmine dans l'ammoniaque. L'ulmi
des tourbes est soluble dans l'acide sulfurique concent
et est précipitée en totalité par l'eau de cette dissoluti
tout comme l'acide organique des lignites de la Grèce
on peut très facilement l'extraire et l'obtenir à l'état
pureté par ce moyen.

Je cite ici l'analyse de trois tourbes pour exemples

	ICHOUX. (1)	CROUY. (2)	KOENIGSBRUNN. (3)
Charbon......	0,275	0,215	0,244
Cendres......	0,049	0,188	0,050
Matières volatiles.	0,676	0,597	0,706
	1,000	1,000	1,000

(1) *La tourbe d'Ichoux* (département des Landes) est herbacée, brune, compacte, mais très légère, car elle ne pèse, après qu'elle a été desséchée à l'air, que 176 k. le stère. Elle donne 15,3 de plomb avec la litharge et équivaut par conséquent à 0,450 de charbon. Les matières volatiles qu'elle laisse dégager par la distillation se composent de 0,18 d'eau acidulée, 0,256 d'huiles et de goudron et de 0,24 de substances gazeuses. Les cendres ne renferment qu'un dixième de leur poids de chaux tout au plus. Lorsqu'on la fait digérer dans de l'ammoniaque, il se dissout au moins la moitié de son poids d'ulmine, la potasse en enlève ensuite 0,08 à 0,10, et il reste une matière herbacée qui ne pèse que 0,35.

(2) On exploite à Crouy sur Ourcq, auprès de Meaux (départ. de Seine-et-Marne), un grand nombre de variétés de tourbes. Celle dont on rapporte ici l'analyse est la plus compacte; elle pèse 450 k. à 500 k. le stère, après qu'elle a été desséchée à l'air. Elle est d'un brun très foncé. L'ammoniaque lui enlève au moins 0,14 d'ulmine; le résidu traité ensuite par l'acide muriatique laisse dissoudre 0,023 de chaux sans effervescence, après quoi l'ammoniaque dissout encore plus de 0,45 d'ul-

mine. La partie non dissoute, qui est très brune, est encore fortement attaquable par la potasse.

(3) La tourbe de Kœnigsbrunn s'exploite sur un plateau de calcaire jurassique, qui sépare le versant du Danube du versant du Neker, près de l'usine royale de Kœnigsbrunn, à deux lieues d'Aalen, en Wurtemberg. Elle est d'un brun foncé et ne renferme presque pas de matières organiques intactes; elle est compacte, mais très légère, parce qu'elle contient peu de matières terreuses; elle surnage l'eau lorsqu'elle n'en est pas imbibée. On a trouvé qu'elle donne 14,3 de plomb avec la litharge, et qu'ainsi elle équivaut à 0,43 de charbon. La cendre contient au moins moitié de son poids de chaux et n'exhale aucune odeur sulfureuse avec les acides, ce qui prouve que la tourbe ne renferme pas de sulfate de chaux. Cette tourbe est à peine attaquée par l'ammoniaque et elle ne l'est que difficilement par le carbonate d'ammoniaque; mais elle se dissout pour la plus grande partie dans la potasse caustique; et, après qu'on l'a traitée par l'acide muriatique, l'ammoniaque lui enlève une proportion d'ulmine considérable, quoique moindre que celle que peut prendre la potasse.

La tourbe lorsqu'elle n'est pas trop mélangée de terre est en général un combustible excellent et comparable aux meilleurs bois, sous le rapport calorifique. Mais elle a le défaut d'être trop légère et par suite de ne pouvoir que difficilement produire une haute température, à cause du grand espace qu'elle occupe dans les foyers; et malheureusement les plus pures, et par conséquent les meilleures, sont en général aussi les plus légères. On a cherché à remédier à cet inconvénient en comprimant

fortement les pains moulés et déjà en partie desséchés à l'air, à l'aide d'une presse hydraulique ; mais d'abord ce moyen est fort dispendieux et ensuite il ne remplit qu'imparfaitement son but, parce qu'en raison de la grande élasticité de la matière, il arrive que le centre des pains ne se contracte que très peu et qu'il retient encore une quantité d'eau considérable. A Kœnigsbrunn, où l'on en a fait l'essai, on a remarqué en outre que l'eau, expulsée par la force de compression, entraîne en pure perte une quantité très notable de matière combustible, qui la colore en brun, et on a abandonné cette méthode pour lui substituer un autre procédé qui a eu un plein succès, et dont on fait actuellement un usage habituel. Ce procédé consiste à dessécher artificiellement les pains en les jetant pêle-mêle dans une espèce de four à briques que l'on entretient à une température de très peu plus élevée que celle de l'ébullition de l'eau, et que l'on chauffe avec des menus débris de tourbe de la plus mauvaise qualité et qui n'ont presque aucune valeur. Les pains ainsi desséchés acquièrent une compacité et une dureté telles qu'on ne peut les briser qu'avec difficulté, et en même temps leur volume se trouve réduit de près de moitié. On emploie avec grand avantage à Kœnigsbrunn la tourbe contractée par dessiccation artificielle, à chauffer des fours à réverbère dans lesquels on soumet la fonte à une seconde fusion, ainsi qu'à diverses autres opérations métallurgiques.

Bois et charbon de bois.

J'ai fait connaître dans mon *Traité des essais par la voie sèche* (tome 1er, pag. 248), la composition d'un

grand nombre de bois d'espèces variées et le pouvoi
lorifique de chacun. On remarque que, parmi les
communs, ceux qui ne sont pas résineux ont à peu
tous la même composition et qu'ils produisent en g
la même proportion de charbon, lorsqu'on les sou
la même méthode de carbonisation. En outre, j'ai en
trouvé que tous les charbons préparés en grand a
ment que par distillation, renferment exacteme
même proportion de matières fixes et de matières v
les combustibles, non décomposées par l'opératio
citerai ici pour exemple l'analyse du bois de hêt
Niederbrunn (Bas-Rhin), et du charbon qu'on en e
pour le service des usines à fer de MM. Diétrich.
examiné séparément des morceaux de bois provena
corps de grands arbres et de branchages détachés
mêmes arbres, et les résultats ont été absolument i
tiques. On a eu :

Eau hygrométrique....	0,1373
Matières volatiles	0,7274
Charbon.............	0,1333
Cendres.............	0,0020
	1,0000

On qualifie d'eau hygrométrique celle que l'o
gage du bois en exposant celui-ci à une température
viron 80° C. jusqu'à ce qu'il cesse de diminuer de p
Ce bois a donné 13 de plomb avec la litharge, d'où i
qu'il équivaut à 0,384 de carbone et qu'il faudrait
de ce combustible pour produire le même effet calor
que les 0,7274 de matières volatiles qui se dégagent

la carbonisation en petit, c'est-à-dire opérée en exposant brusquement le bois à une chaleur très forte.

En faisant bouillir de la sciure fine de hêtre de Niederbrunn avec de l'eau jusqu'à ce que la liqueur cesse de se colorer et faisant dessécher avec soin le résidu, on trouve qu'elle éprouve une diminution de poids de 0,22, et comme il a dû se dégager 0,1373 d'eau hygrométrique, il reste 0,0827 pour la proportion des matières combustibles qui se sont dissoutes. La sciure ainsi lavée et desséchée donne 13,7 de plomb avec la litharge; il en résulte que les 0,0827 de matières solubles sont peu oxigénées et qu'elles équivalent à près de 0,07 de carbone. Ce résultat, confirmé d'ailleurs par un grand nombre d'autres expériences, montre quelle perte considérable de matières combustibles les bois peuvent éprouver par le flottage.

Le charbon préparé soit avec les tronçons soit avec les branchages de hêtre de Niederbrunn et enfermé tout chaud dans des flacons hermétiquement bouchés, au moment où il sortait des fauldes, a été trouvé composé de :

Charbon..........	0,914
Cendres...........	0,014
Matières volatiles...	0,072
	1,000

Et d'après la quantité de plomb qu'il donne avec la litharge, l'équivalent en carbone des 0,072 de matières volatiles paraît être de près de 0,050.

Le charbon tel qu'on le trouve dans le commerce et tel qu'on l'emploie habituellement dans les arts, perd 0,14 à 0,15 de son poids lorsqu'on le calcine à la chaleur

blanche, parce qu'il renferme, en outre des matières volatiles combustibles, de l'eau hygrométrique qu'il prend rapidement dans l'atmosphère, et dont la proportion s'élève en général de 0,07 à 0,08.

Dans la carbonisation du bois les substances volatiles qui se dégagent sont de moins en moins oxigénées. Il serait fort intéressant de suivre les progrès de la décomposition. Cela ne pourrait se faire en petit qu'avec quelque difficulté et l'on n'a pas encore tenté de le faire en grand ; mais nous avons heureusement quelques termes dont la comparaison présente de l'intérêt et qui suffisent pour établir la théorie de l'art : ces termes sont, 1° le bois séché à l'air, 2° le bois séché à l'étuve, 3° le bois carbonisé en brun pour la fabrication de la poudre, 4° le bois carbonisé en noir pour le même usage, 5° le bois distillé pour en extraire l'acide acétique, etc., 6° le bois carbonisé en meules par les méthodes ordinaires, 7° et enfin le charbon calciné au blanc. J'ai déjà dit que l'expérience avait fait voir que les bois communs, chêne, charme, bourdenne, etc., simplement séchés à l'air et tels qu'on les emploie pour la carbonisation, équivalent à 0,38 de carbone. Les mêmes bois lorsqu'on les dessèche dans une étuve entretenue à environ 80° C. éprouvent une perte de 0,13 à 0,14, et comme il ne s'en dégage que de l'eau pure, il s'ensuit qu'après qu'ils ont été ainsi desséchés ils équivalent à 0,47 ou 0,48 de carbone.

Dans les manufactures royales de poudre on prépare deux sortes de charbon, pour être mélangées avec le salpêtre et le soufre ; savoir, du charbon roux et du charbon noir. Ces deux sortes de charbon se font avec du bois de bourdenne, en branches écorcées. Ce bois a le même

pouvoir calorifique que le hêtre ; mais il diffère de tous les autres bois par la faible proportion de cendres qu'il contient : il n'en renferme que 0,0025.

Pour préparer le charbon roux on distille le bourdenne dans des cylindres qui peuvent en contenir 50 k. et qui ont 1m,30 de longueur, 0m,67 de diamètre et 0m,05 d'épaisseur. On bouche l'extrémité postérieure du cylindre avec un massif de cendres et de menu charbon, épais de 0m,22, à travers lequel passent quatre tubes de 0m,12 de diamètre. Trois de ces tubes sont habituellement bouchés et servent pour observer, quand on le veut, les progrès de la carbonisation ; le quatrième s'enfonce de 0m,70 dans le grand cylindre et donne issue aux gaz et aux vapeurs, qui de là sont conduits dans la cheminée. Deux cylindres sont chauffés par un même foyer, qui se trouve disposé entre eux. On vide les cylindres à 5 heures du matin, on les charge aussitôt et on les chauffe jusqu'à 6 à 7 heures du soir, en entretenant un feu bien égal et modéré ; on arrête l'opération aussitôt que les vapeurs qui se dégagent deviennent jaunâtres. M. Chatelus, élève ingénieur des mines, qui a suivi une opération avec le plus grand soin et qui a pesé et mesuré tous les produits, a trouvé que le bois se réduit aux trois quarts de son volume dans l'opération, et qu'il produit de 0,36 à 0,40 de son poids de charbon. Pour obtenir 100 k. de charbon, qui reviennent à environ 50 fr., on consomme 250 à 277 k. de bourdenne dans les cylindres et 370 k. de bois ordinaire dans le foyer. Le charbon est roux et couleur chocolat ; chauffé dans un tube de verre, avant d'avoir été exposé à l'air, il laisse dégager des matières huileuses épaisses. Il brûle avec une longue flamme ac-

compagnée d'un peu de fumée. Lorsque, après l'avoir réduit en poudre impalpable, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique, il devient noir et laisse dissoudre une petite quantité de matière analogue à l'*ulmine*, qui colore la liqueur en rouge-brun. Il donne à l'analyse :

Charbon...........	0,600
Cendres...........	0,007
Matières volatiles...	0,393
	1,000

Il produit 25 de plomb avec la litharge et équivaut à 0,735 de carbone, tandis que les 0,393 de matières volatiles n'équivalent qu'à 0,135 de ce combustible, ou environ au tiers de leur poids. Il résulte de ces données que les 0,640 de matières volatiles qui se dégagent dans l'acte de la carbonisation représentent 0,115 de carbone (0,18 pour 100 de ces matières), et que la perte en substances combustibles est d'un peu moins du tiers de ce que le bois en contient.

M. Grand Besançon, directeur de la poudrière d'Angoulême, a fait carboniser dans les cylindres du bois mort et à moitié pourri. Il a obtenu du charbon roux tellement inflammable qu'on pouvait s'en servir comme d'amadou.

Le charbon noir que l'on prépare dans les fabriques de poudre se fait en brûlant lentement du bois de bourdenne dans des chaudières de fonte de $0^{m},65$ de rayon et de $0^{m},02$ d'épaisseur. On consomme 250 k. de bois dans chaque opération, et l'on obtient les 0,23 de son poids de charbon, ou 57 k $\frac{1}{2}$; ce charbon revient à 53 fr. 5

les 100 k. ; mais on ne peut tirer aucune déduction rigoureuse de ces faits, parce qu'il se brûle toujours une certaine quantité de bois dans la chaudière, ce qui est attesté par les cendres dont le charbon est mélangé et que l'on est obligé d'en séparer par le vannage. Le produit réel, par rapport au bois qui échappe à la combustion, doit être d'environ 0,30. Ce charbon est tendre et léger, mais sa poussière est d'un noir décidé. Il brûle avec une flamme courte et très claire et sans trace de fumée. Avant d'avoir été exposé à l'air, il donne à l'analyse :

Charbon..........	0,741
Cendres..........	0,009
Matières volatiles...	0,250
	1,000

Sa combustion par la litharge produisant 28,8 de plomb, il équivaut à 0,846 de carbone, d'où il suit que les 0,25 de matières volatiles équivalent à 0,107 de ce combustible, et 1,000 de ces matières à 0,428.

On prépare du charbon par distillation dans plusieurs localités du royaume, et notamment à Choisy, près Paris, en chauffant des menues branches dans de grands cylindres en fer. Le charbon obtenu par cette méthode n'est pas de très bonne qualité, parce qu'il est beaucoup plus léger que celui qui provient des meules ; néanmoins dans certains lieux, et notamment près des grandes villes, comme on trouve aisément le débit de ce charbon pour l'usage des cuisines auquel il convient parfaitement, et que d'ailleurs on a pour produit secondaire une assez grande quantité d'acide acétique qui a beaucoup de va-

paraît qu'il y a de l'avantage à employer ce

procédé. Malheureusement les fabricans font un mystère de la proportion du produit qu'ils obtiennent ; j'ai pu seulement me procurer à Choisy un échantillon de ce charbon, pris au moment du défournement et que l'on a introduit aussitôt dans une bouteille parfaitement fermée ensuite. Ce charbon a la poussière noire ; il brûle en produisant pendant un certain temps une flamme assez longue et sans fumée. Il donne à l'analyse :

Charbon..........	0,766
Cendres..........	0,064
Matières volatiles...	0,170
	1,000

Il contient beaucoup de cendres, parce qu'il est fait uniquement avec des menues branches. D'après la quantité de plomb qu'il produit avec la litharge (29,3), son équivalent en carbone est 0,86, celui des 0,17 de matières volatiles 0,094, et celui de 1,000 de ces mêmes matières 0,553.

On a vu plus haut que le charbon préparé en grand par la méthode de cuisson en meules contient encore 0,07 à 0,08 de matières combustibles volatiles, qui équivalent 0,045 à 0,050 de carbone, et que le charbon lui-même en représente 0,96. La proportion de charbon que donne le bois par cette méthode varie selon son état de dessiccation et selon la manière dont se pratique le procédé : tout tend à prouver qu'elle est d'autant plus grande que l'opération est plus lente, et que c'est à cause de cela qu'en général le produit est plus avantageux pour les grandes meules que pour les petites ; mais de plus, le pro-

duit dépend de beaucoup de circonstances accidentelles et principalement de l'habileté et de la vigilance de l'ouvrier. Quoi qu'il en soit, on peut admettre que, terme moyen, il est de 0,25 en poids. Dès lors on trouve que dans ce mode de carbonisation, la perte en matières combustibles équivaut à 0,14 de carbone, c'est-à-dire à un peu plus du tiers de celles qui sont contenues dans le bois. Dans la calcination rapide, telle qu'on l'exécute en petit dans les laboratoires, comme le bois ne donne que 0,13 de charbon, la perte en matières combustibles est de près des deux tiers. Au contraire quand la carbonisation se fait en grand en opérant sur des fauldes d'un volume considérable et que le travail est conduit lentement et avec attention, on obtient jusqu'à 0,27 de charbon et même plus. Dans les usines de MM. de Diétrich, par exemple, où les fauldes ont de 50 à 100 mètres cubes et sont en feu pendant 15 à 20 jours, le bois en donne jusqu'à 0,29. Il est aisé de voir qu'alors la perte en matières combustibles est réduite à un quart.

M. l'ingénieur des mines, Juncker, ayant eu la complaisance de faire à ma demande, auprès des usines de Poulaouen qu'il dirige, des expériences sur la carbonisation de diverses essences de bois, dans lesquelles tout a été mesuré et pesé avec un soin minutieux, je crois utile de faire connaître ici les résultats qu'il a obtenus. Tous les bois soumis à l'expérience étaient âgés de 32 ans. Les meules avaient toutes le même volume; leur contenance était de 5 cordes. Les charbons ont été mesurés et pesés aussitôt le défournement et avant qu'ils aient pu absorber les vapeurs d'eau atmosphériques. Dans l'évaluation de la proportion de charbon obtenue par rapport au bois,

on a eu soin de faire déduction des fumerons. Malheureusement un obstacle imprévu a empêché de rechercher la proportion d'eau contenue dans les différens bois, comme on s'était proposé de le faire. Les cinq premières expériences ont été effectuées en août 1832 et les cinq dernières en janvier 1833, par un temps très défavorable.

NATURE DES BOIS.	POIDS DES BOIS.	PRODUITS obtenus. CHARBON. Bariques.	Poids.	Fumerons.	DURÉE DU FEU.	CHARBON pour 1,0000 DE BOIS.
	k.		k.	k.	h.	
Hêtre vert coupé en mai 1832	7830	32	1536	46	91	0,1973
Chêne vert écorcé coupé en mai 1832.	7620	$33\frac{1}{2}$	1749	25	96	0,2303
Chêne et hêtre secs non écorcés de 2 ans	5654	30	1356	17	66	0,2405
Chêne sec écorcé de 2 ans.	6886	36	1762	24	76	0 2568
Chêne vert avec son écorce coupé en mai 1832.	5706	28	1276	18	66	0,2243
Chêne vert écorcé coupé en mai 1832.	6540	$27\frac{3}{4}$	1382	17	72	0,2119
Chêne vert non écorcé coupé en mai 1832.	5012	$27\frac{1}{2}$	930	60	54	0,1878
chêne $\frac{1}{2}$ hêtre non écorcés coupés en janv. 1831 et mis en tas en août 1831	5019	24	1171	24	66	0,2344
Hêtre vert avec écorce, carbonisé de suite.	10549	26	1354	30	138	0,1287
Chêne vert avec écorce carbonisé de suite.	8762	21	1175	34	96	0,1346

Je résume, sous forme de tableau, tous les résultats rapportés précédemment.

	PROPORTION obtenue.	ÉQUIVALENT en carbone.	ÉQUIVALENT en carbone des matières volatiles perdues.	PROPORTION de la perte.	ÉQUIVALENT en carbone dans le combustible.
re.		0,380			0,380
à l'étuve	0,87	0,380	0,000	0	0,480
ux.	0,36	0,264	0,116	1/4	0,735
ir.	0,30	0,254	0,126	1/3	0,848
Choisy.	0,28	0,240	0,140	1/3	0,860
meules ordinaires	0,25	0,240	0,140	1/3	0,960
grandes meules. .	0,29	0,298	0,192	1/4	0,960
it en petit.	0,13	0,128	0,272	2/3	0,985

ɔposé par évaluation approximative que la mé
Choisy donne 0,28 de charbon, et je crois ce
ılutôt trop fort que trop faible.

lte de ces faits que de tous les procédés de car-
ı, le meilleur est le plus ancien et le plus gé-
nt usité, savoir, le procédé de la carbonisation
s : c'est en même temps le plus simple et le
pendieux; mais il a l'inconvenient d'exiger de
l'ouvrier l'attention la plus soutenue et une
nce approfondie de son art. Je crois que dans
choses, les recherches des métallurgistes doivent
rendre l'exécution de ce procédé plus facile et
anceuse. Très souvent, par suite de la mau-
ité du sol et du défaut de soin des ouvriers, il ne
e 0, 21 de charbon; alors les matières volatili-
rûlées équivalent à 0,18 de carbone, ce qui
e une perte de près de moitié des matières com-

eau fait voir d'une manière évidente combien la

méthode de distillation est peu avantageuse ; car on remarque que bien qu'on obtienne 0,36 de charbon par le procédé usité dans les poudreries, ce charbon n'équivaut qu'à 0,264 de carbone ; tandis que 0,28 de charbon ordinaire, qui ne sont pourtant pas encore le produit maximum de la cuisson du bois en meule, suffisent pour développer en brûlant la même quantité de calorique. En outre, le charbon de meules a encore l'avantage de pouvoir produire une température plus élevée que le charbon de distillation, parce qu'en raison de sa nature et de sa plus grande densité il a sous un même volume un pouvoir calorifique beaucoup plus grand.

Quoique l'on doive regarder comme considérable et très avantageux le produit de la carbonisation en meules, lorsque l'on obtient 0,29 de charbon, on peut cependant se demander si ce produit est un maximum, et s'il ne serait pas possible de l'augmenter encore et de diminuer par conséquent la perte de matières combustibles. Je ne pense pas qu'il y ait lieu d'espérer d'extraire du bois plus de 0,29 de charbon, tel que le commerce l'exige aujourd'hui ; mais il est évident que si, sans rien changer au mode de carbonisation, on arrêtait la cuisson plus tôt qu'on ne le fait maintenant, on aurait une proportion plus grande de charbon ; à la vérité, ce charbon contiendrait plus de matières volatiles que le charbon ordinaire, mais il n'en développerait pas moins une quantité absolue de chaleur plus considérable. Supposons qu'on défourne au moment où le charbon s'approcherait d'être à peu près de la même nature que le charbon noir d'Angoulême, où il contiendrait par exemple :

Charbon..........	0,748
Cendres..........	0,012
Matières volatiles...	0,240
	1,000

isé de voir par ce qui précède, qu'alors on en
rait 0,36 au moins, qui équivaudraient à 0,31 de
e, et qu'ainsi la perte en matières combustibles
éduite dans ce cas à 0,07, c'est-à-dire au cin-
du total. Si l'on parvenait à obtenir du charbon
ble à celui des poudreries, on en aurait 0,45 qui
udraient à 0,34 de carbone, et la perte en ma-
mbustible serait réduite à n'être plus que du huit-
nviron. Mais comme il est nécessaire pour vapo-
au et toutes les substances qui doivent être expul-
bois, sinon de produire une température élevée,
as de développer une quantité de chaleur assez
, et que cela ne peut se faire qu'en consommant
taine quantité de matières combustibles, on doit
r qu'il est peu probable qu'on puisse arriver à un
aussi avantageux, et que ce serait déjà beaucoup
btenir 0,33 de charbon noir contenant 0,24 de
s volatiles. Je crois d'ailleurs qu'un charbon de
pèce serait très propre à être employé pour la
des opérations métallurgiques, ainsi pour toutes
ans lesquelles il n'y a aucun inconvénient à pro-
e la flamme.

Sur l'emploi des Combustibles dans les hauts fourneaux.

PAR M. P. BERTHIER.

Jusqu'à ces derniers temps, pour le service des hauts fourneaux et en général de tous les fourneaux qui reçoivent un courant d'air forcé, on n'a employé les combustibles qu'après en avoir expulsé la plus grande partie des matières volatiles qu'ils contiennent, c'est-à-dire qu'après avoir amené le bois et la tourbe à l'état de charbon et la houille à l'état de coke. On ne s'est pas rendu un compte exact de ce qui se passe dans les fourneaux élevés : et de ce que pour produire une très haute température dans les petits foyers, tels que les feux de forge, etc., il faut nécessairement ne faire usage que de combustibles carbonisés, on en avait conclu à tort qu'il devait en être de même dans les fourneaux de toute grandeur. On avait bien tenté, dans quelques lieux et à différentes époques, de substituer le bois en nature au charbon de bois dans les hauts fourneaux, mais les anciens essais n'avaient pas eu de succès, parce qu'ils n'avaient pas été dirigés d'une manière convenable, qu'on ne les avait pas variés et modifiés comme il aurait fallu le faire et surtout parce que l'on a toujours manqué de persévérance. Mais on les a repris depuis quelques années d'une manière mieux entendue, et ils ont complétement réussi aussi l'ancien préjugé est-il aujourd'hui tout à fait abandonné. Il est bien démontré maintenant que l'on peut brûler des houilles de presque toutes les espèces dans les hauts fourneaux, sans les avoir préalablement transfor-

coke ; depuis quelques années on en fait même
e habituel dans plusieurs contrées de l'Angleterre
ırs , et l'on voit par les analyses rapportées dans
: précédent, que certaines houilles sèches qui
t jusquà 0,45 de leur poids par la calcination ,
.t même être employées pour cet usage tout aussi
ue les houilles grasses. Il paraît au surplus que
ouille qui n'est pas extrêmement fusible, ou qui
ıve pas un trop grand boursoufflement par la cha-
t propre à être brûlée sans carbonisation. Le bois
ıre est employé dans les fourneaux de l'Oural, qui
tués au milieu d'immenses forêts ; on l'a récem-
essayé avec un plein succès dans le fourneau de
ıs en Suisse, et l'on regarde comme certain que si
'ait un moyen de donner à la tourbe de la densité
a tenacité, on pourrait l'employer avec un grand
ge, même sans la carboniser.
t incontestable aujourd'hui que toutes les fois que
bustible peut être amené au pied du fourneau pres-
ns frais il y a avantage à l'employer sans carbo-
n préalable, si ce n'est toujours en totalité, du
mélangé en de certaines proportions avec du char-
ı avec du coke ; bien entendu que le bois et la tourbe
.t préalablement avoir été privés autant que possible
le humidité par dessiccation spontanée à l'air, pro-
pendant un temps suffisant. Pour trouver la cause
avantage, il est nécessaire de se rendre compte de
se passe dans un haut fourneau ; quoique les phé-
ıes soient certainement très compliqués, on peut
dant constater les effets principaux. Le minerai et
ıbustible sont jetés dans les fourneaux par la partie
ieure, à des intervalles de temps réglés, et disposés

ce que l'on doit attribuer à un commencement de combustion. Le coke contenait toute la pyrite que renfermait la houille dont il provenait, mais amenée par la chaleur à l'état de protosulfure. Le charbon de Niederbrunn provenait de bois de hêtre et celui de Pissoz de bois de pin écorcé sur pied pour en extraire de la résine. Le premier de ces charbons a donné 0,015 de cendre et le second 0,02. J'ai analysé ces cendres, et j'ai trouvé dans l'une comme dans l'autre les mêmes élémens que dans les cendres ordinaires, savoir, beaucoup de chaux, un peu de silice et une proportion considérable de carbonate de potasse. L'existence de l'alcali dans ces cendres est un fait remarquable et qui a attiré mon attention, mais les expériences que j'ai faites ne laissent aucun doute à cet égard. Il est bien singulier que la potasse, exposée pendant plusieurs heures à une chaleur excessivement forte, au contact intime d'un grand excès de charbon, ne soit pas amenée à l'état métallique, ou du moins qu'elle ne se volatilise pas sans se réduire : je ne sais à quelle cause attribuer ce phénomène. Le charbon de Niederbrunn, essayé avec la litharge, a donné 33,1 de plomb et celui de Pissoz 32,80, quantités qui sont à très peu près égales à celle que produirait du charbon pur, abstraction faite des cendres. De là on pouvait déjà conclure qu'il n'est pas vrai que le charbon retiré des hauts fourneaux renferme de l'azote, ainsi qu'on l'a annoncé en Allemagne : néanmoins j'ai cru devoir m'assurer de l'inexactitude de cette assertion, qui avait de quoi surprendre, en procédant d'une autre manière : en conséquence, j'ai chauffé à la chaleur rouge dans des creusets de fer 5 gr. de ces charbons réduits en poudre avec 5 gr. de potasse et une certaine quantité de limaille de fer ; j'ai délayé dans l'eau la matière refroidie,

j'ai saturé la liqueur d'acide acétique et j'y ai ajouté une dissolution de chloride de fer; mais il ne s'est fait aucun précipité; il ne s'était donc pas formé de cyanure, comme cela aurait eu lieu si les charbons eussent contenu de l'azote.

On sait que les charbons ordinaires absorbent très rapidement l'eau hygrométrique de l'air, qu'ils en prennent 0,07, terme moyen, et d'autant moins qu'ils renferment plus de matières volatiles, à tel point que pour le charbon roux d'Angoulême, l'absorption n'est que de 0,04, tandis que pour les charbons quelconques, calcinés à la chaleur blanche, elle s'élève jusqu'à 0,12 ou 0,13. Mais il en est tout autrement pour les charbons qui ont subi la haute température qui se développe dans les hauts fourneaux. J'ai trouvé que 50 g. de charbon de Niederbrunn, en morceaux, après 15 jours d'exposition à l'air en hiver, dans une chambre non chauffée, n'ont augmenté que de 0^{gr},2, moins de $\frac{1}{250}$, et qu'après trois mois ils ne perdaient que 0,015 de leur poids par la calcination : ils ne sont donc pas du tout hygrométriques. Ils brûlent d'ailleurs facilement et sans flamme, comme du charbon ordinaire calciné.

L'air qui est lancé dans un fourneau par les machines soufflantes, arrivant en grand excès par la tuyère, et n'ayant d'abord à traverser que du charbon pur, il est évident qu'il ne doit se produire que de l'acide carbonique dans la partie inférieure *des étalages*. Plus haut, et lorsque l'oxigène de l'air commence à s'épuiser, l'acide carbonique, qui dès lors est en grande proportion dans les gaz, doit réagir sur le charbon fort échauffé, en dissoudre une partie et donner naissance à de l'oxide de carbone. Dans la cuve les phénomènes sont plus compliqués : au

ventre, vers sa jonction avec les étalages, il est vraisemblable que le combustible se trouve dans un état de calcination encore incomplète, mais cette calcination est nécessairement très avancée; il doit donc se former des gaz et des vapeurs très riches en carbone et en hydrogène, et par conséquent éminemment propres à opérer et à achever la réduction complète de l'oxide de fer contenu dans les minerais. Dans la partie moyenne de la cuve, des phénomènes semblables ont lieu, mais les gaz et vapeurs combustibles, l'oxide de carbone et le charbon lui-même devant être brûlés en assez forte proportion par l'oxigène de l'oxide de fer, il en résulte qu'il doit se produire de la vapeur d'eau et se régénérer de l'acide carbonique. Enfin, dans la partie supérieure où les matières sont jetées froides, le vent, dont la température est déjà fort diminuée, n'a pour effet que d'échauffer ces matières, en se refroidissant encore lui-même, et d'en dégager beaucoup d'eau ainsi que des gaz et des vapeurs qui doivent être très peu riches en carbone.

Dans un fourneau qui ne serait alimenté que par du charbon ou du coke calcinés, la réduction du minerai ne pourrait avoir lieu qu'aux dépens du carbone, et elle s'effectuerait pour la plus grande partie par voie de commutation, ce qui, comme on le sait, n'exige pas une température élevée, lors même que l'oxide de fer est engagé dans une combinaison avec de la silice. Dans ce cas, pour obtenir une partie de fer, la réduction seule de l'oxide doit, dans l'hypothèse la plus favorable, consommer au moins 0,20 de charbon. Mais, dans le travail ordinaire, les vapeurs que le combustible laisse dégager à la chaleur blanche, doivent puissamment contribuer à la réduction. Enfin quand on emploie la

houille ou le bois en nature, ce sont probablement les gaz et les vapeurs combustibles seules qui opèrent la réduction du minerai. Ces gaz et ces vapeurs étant d'ailleurs très faciles à embraser, doivent brûler de préférence au charbon. Leur présence doit donc diminuer considérablement la consommation de celui-ci, et l'on voit d'après cela l'avantage qu'il doit y avoir à employer la houille et le bois en nature. Quant au bois cependant, il convient de remarquer que, comme il contient une proportion d'eau très considérable, il se fait en pure perte pendant la combustion une consommation assez grande de calorique pour vaporiser cette eau. On doit croire, d'après cela, que les hauts fourneaux marcheraient mieux avec du charbon roux qu'avec du bois, et comme, dans la supposition où l'on pourrait préparer cette sorte de charbon par la méthode de carbonisation en meules, la dépense de main-d'œuvre serait largement compensée par l'économie que l'on ferait sur les frais de transport, il me paraît que sous tous les rapports, il y a lieu de penser que l'on trouverait un grand avantage dans l'emploi d'un charbon de cette espèce.

Les gaz encore très échauffés qui sortent des hauts fourneaux par l'orifice supérieur, contiennent une très grande proportion d'azote, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau; mais en outre ils renferment des gaz combustibles en assez grande quantité, savoir, de l'hydrogène, de l'hydrogène carboné et surtout de l'oxide de carbone. Si l'on fait passer ces gaz dans un espace circonscrit, par exemple, dans un four à réverbère, et si, quand cet espace est suffisamment échauffé, on les mélange avec une proportion d'air athmosphérique convenable, ils brûlent, et leur combustion donne lieu à un

développement de chaleur considérable ; aussi l'expérience a-t-elle démontré que l'on peut en tirer un très grand parti. M. Aubertot, habile maître de forge français, est le premier qui en ait fait l'essai il y a 25 ans : il a eu des imitateurs, mais cependant on est encore loin d'avoir apprécié toute l'importance de son invention. J'ai publié à ce sujet (*Journal des Mines*, tome 35, page 374, année 1814) un mémoire détaillé dans lequel j'ai cherché à en faire sentir le mérite. Comme les gaz qui s'échappent des hauts fourneaux renferment d'autant plus de substances inflammables que le combustible dont on fait usage renferme lui-même une plus forte proportion de matières volatiles, c'est surtout quand on emploie ces derniers combustibles qu'il est essentiel de ne point laisser échapper dans l'atmosphère les gaz qui se dégagent, et ce n'est qu'à la condition qu'on brûlera ces gaz, que l'on tirera réellement un parti très avantageux de la houille crue et du bois dans les hauts fourneaux. Relativement au bois, il faut pourtant faire remarquer que la première impression de la chaleur qu'il éprouve en entrant dans le fourneau a pour effet d'en dégager une quantité d'eau considérable ; et que par suite, chaque fois que l'on fait une charge, non seulement les gaz doivent se refroidir beaucoup par la production de cette vapeur, mais que la présence d'une telle masse d'eau, doit rendre ces gaz très difficiles à brûler. Cette considération porte encore à faire penser qu'au lieu d'employer le bois en nature, il serait préférable de le transformer préalablement en charbon roux.

Quelques personnes ont eu l'idée de supprimer la cuve des hauts fourneaux, en employant la flamme perdue dans des fours à reverbère, espérant ainsi simplifier les con-

structions et rendre les manœuvres plus faciles. On carboniserait les combustibles, on calcinerait et on réduirait même les minerais dans les fours à reverbère, et on les pousserait ensuite à des intervalles réglés dans le haut fourneau. Mais je crois qu'une telle disposition serait loin d'être avantageuse, car ce serait tout simplement substituer une cuve horizontale à une cuve verticale, et loin de rendre par là les manœuvres plus faciles, on les ferait devenir très pénibles, puisqu'il faudrait à chaque instant pousser la charge dans le four à reverbère jusqu'à ce qu'elle soit tombée dans le haut fourneau; or tout cela s'exécute de soi-même dans les cuves verticales telles qu'elles sont construites actuellement. De plus, on ne pourrait pas laisser entrer d'air dans le four à reverbère, puisqu'on se proposerait d'y réduire le minerai et d'y carboniser le combustible; or, j'ai déjà dit plus haut que ce n'est pas par leur chaleur propre que les gaz perdus produisent des effets utiles, mais bien par celle qu'ils sont susceptibles de développer en se brûlant.

La cuve, dans les hauts fourneaux me semble d'ailleurs avoir bien peu d'inconvéniens et offrir de grands avantages. Tout le monde sait qu'il est indispensable qu'avant d'arriver dans le creuset où il doit se fondre, le minerai reste en contact avec les matières combustibles pendant un temps suffisant pour que l'oxide de fer puisse se réduire complétement, sans quoi les laitiers retiendraient une proportion considérable de cet oxide, et l'on éprouverait une perte proportionnelle sur le métal. Or, comme la réduction s'effectue ordinairement, du moins pour la plus grande partie, par voie de cémentation, elle exige un temps assez long et qui, terme moyen, n'est pas

de moins de douze heures. Il faut donc que le minerai emploie à peu près ce temps-là à parcourir l'espace compris entre la partie supérieure du fourneau et le niveau de la tuyère. On remplit cette condition en donnant des dimensions convenables à la cuve, dimensions qui doivent être d'autant plus grandes que le travail marche plus rapidement, c'est-à-dire que l'on obtient plus de fonte dans l'unité de temps, et que les soufflets fournissent plus de vent. On peut d'ailleurs réduire la hauteur de la cuve en augmentant son diamètre, la durée du séjour du minerai dans le fourneau étant la seule chose essentielle.

En proposant de supprimer la cuve des hauts fourneaux, on a sans doute pensé que ce serait un moyen de diminuer la consommation du combustible, parce qu'apparemment on a supposé qu'il s'en brûle d'autant plus que les fourneaux ont plus de capacité ; mais cette supposition est une erreur. C'est dans la partie inférieure des étalages et principalement à la proximité de la tuyère, que la combustion du charbon s'effectue ; l'air, lorsqu'il arrive dans la cuve, est à peu près complétement dépouillé d'oxigène, en sorte qu'en parcourant cet espace, il ne produit pas d'autre effet que d'échauffer les matières qu'il traverse, en se dépouillant lui-même du calorique dont il s'est chargé dans les parties inférieures. Il y a néanmoins consommation de combustible, mais cette consommation est inévitable et elle aurait lieu dans tous les systèmes ; elle provient 1° de l'action de la chaleur, qui dégage du combustible employé les matières volatiles de toute nature qu'il contient ; 2° de l'action de l'oxide de fer sur l'hydrogène et le carbone qu'il brûle en se réduisant ; 3° et enfin de l'action dissolvante exercée sur le charbon fortement échauffé par l'acide carbonique, qui près de la tuyère

a remplacé l'oxigène de l'air, action qui donne naissance à une proportion assez considérable, à ce qu'il paraît, d'oxide de carbone. Quelque disposition que l'on adopte pour un haut fourneau, si l'on veut tirer tout le parti possible du combustible, il faut donc, comme je l'ai déjà dit, brûler, et employer d'une manière utile toutes les vapeurs combustibles qui en sortent par l'orifice supérieur.

Indépendamment de divers usages étrangers à la métallurgie du fer, on peut employer ces vapeurs à la calcination ou au grillage des minerais, et à échauffer l'air qui sort des machines, avant de le lancer dans le fourneau par les tuyères. Pour la calcination, il ne serait ni commode ni économique de se servir d'un four à reverbère, à cause des frais de main-d'œuvre qu'exigerait le service d'un pareil fourneau : il vaut beaucoup mieux faire usage d'un four prismatique ordinaire, d'un four à chaux, par exemple, dans lequel on fait entrer les gaz simultanément avec un courant d'air d'un volume convenable. C'est ce que l'on pratique depuis plusieurs années avec succès dans plusieurs usines, entr'autres à Bendorf près Coblentz, où l'on traite du fer spathique. Si l'on voulait faire éprouver en même temps au minerai un commencement de réduction, en le mélangeant avec du fraisil de charbon, de la tourbe, de la sciure de bois, etc., il faudrait avoit soin de ne laisser entrer dans le fourneau de calcination que la quantité d'air strictement nécessaire pour brûler les vapeurs combustibles. Le grillage exigeant le contact de l'air, ne peut au contraire être effectué que dans des fours à reverbère ; mais on soumet rarement les minerais de fer à cette opération, parce que les frais de main-d'œuvre en élèveraient trop le prix.

La chaleur que peuvent produire les gaz qui sortent

des hauts fourneaux, est beaucoup plus que suffisante, du moins lorsqu'on brûle des combustibles végétaux, pour échauffer l'air qui doit entrer par les tuyères au point convenable, c'est-à-dire à 200 ou 300°, comme on l'emploie généralement depuis quelques années. La disposition adoptée dans l'usine de Sargans (canton de S. Gall), prouve qu'avant de faire entrer ces gaz dans l'appareil où l'air qui vient des machines soufflantes doit s'échauffer, on peut l'employer pour des grillages dans des fours à reverbère, ou pour toute autre opération analogue, et j'ai vu dans plusieurs usines de l'Allemagne, que quand on faisait arriver ce gaz immédiatement et sans précautions sur les tuyaux à air, qui sont en fonte, il arrivait souvent que ces tuyaux se ramollissaient au point de se déformer et même d'entrer çà et là en pleine fusion.

La substitution de l'air chaud à l'air froid dans les hauts fourneaux et dans les forges, a singulièrement amélioré la métallurgie du fer. Il est résulté de cette innovation une diminution considérable dans la consommation du combustible, diminution qui s'est élevée dans quelques localités jusqu'à la moitié; et en même temps la production journalière a pu être presque doublée. On a imaginé plusieurs théories pour se rendre compte de ces beaux résultats, et l'on s'est d'abord arrêté à l'idée qu'ils étaient dus au calorique introduit dans le creuset par l'air préalablement échauffé; mais il ne faut que peu de réflexion pour voir que cette explication n'a aucune solidité. Il est incontestable à la vérité que la chaleur apportée par l'air échauffé, élève sensiblement la température dans le creuset; mais si c'était là le seul effet qu'il produisit, on ne voit pas pourquoi il y aurait économie de combustible, et l'on serait porté bien plutôt à pense

que la dépense deviendrait plus considérable : car pour échauffer l'air à l'extérieur, il faut employer des appareils volumineux dans lesquels il doit se faire une déperdition de chaleur assez considérable, laquelle ne peut être produite qu'aux dépens d'une certaine quantité de combustible consommée en pure perte ; or n'est-il pas évident que l'on parviendrait plus économiquement à élever la température dans le creuset, soit en diminuant un peu la charge en minerai, soit en augmentant la vitesse ou la tension du vent, puisque dans l'un et l'autre cas, toute la chaleur dégagée se porterait sur les matières à fondre, sans qu'il s'en perde à l'extérieur.

J'ai proposé une autre explication des phénomènes produits par l'air chaud, qui me paraît avoir obtenu maintenant l'assentiment général. Selon ma manière de voir, ces phénomènes sont dus uniquement à ce que l'air, acquérant par son échauffement une grande augmentation d'énergie chimique, ainsi que cela se remarque pour tous les gaz, se dépouille, dès le premier moment, d'une plus forte proportion d'oxigène, et brûle par conséquent plus de charbon pour un même poids quand il a été échauffé que quand il est froid. La température qui, dans un espace rempli de combustible, est proportionnelle à la quantité brûlée dans l'unité de temps, doit donc être, selon mon hypothèse, beaucoup plus élevée dans le premier cas que dans le second. Si, comme tout porte à le croire, l'air chaud abandonne la presque totalité de son oxigène à une hauteur peu considérable au dessus de la tuyère, la combustion se trouve alors à peu près concentrée dans le creuset, et les parties supérieures ne sont échauffées que par le calorique dont se

dépouillent les gaz provenant des parties inférieures.

Deux conditions sont essentielles pour obtenir de bonne fonte, et pour extraire tout le fer contenu dans les minerais : premièrement, il faut que la température soit très élevée dans le creuset, afin que le métal et le laitier acquérant une grande liquidité, se séparent l'un de l'autre aussi complétement que possible. Secondement, il faut que le minerai séjourne dans le fourneau pendant un temps assez long pour que la réduction de l'oxide de fer puisse s'effectuer complétement au dessus de la tuyère, sans quoi il en resterait en pure perte une certaine quantité dans les laitiers : on satisfait à cette seconde condition en donnant un volume convenable à la cuve, mais il est inutile que la température soit élevée dans cette partie, parce que l'oxide de fer se réduit facilement au dessous même de la chaleur blanche, et qu'une trop forte chaleur, outre qu'elle occasionerait une consommation de combustible tout-à-fait superflue, pourrait même être nuisible en ce qu'il en resulterait que le minerai, trop promptement ramolli, tomberait dans le creuset en s'insinuant à travers les charbons, avant que la réduction ait pu être complète. Dans le travail à l'air froid, pour que le creuset puisse acquérir le degré de température nécessaire, on règle les charges et le mouvement des machines soufflantes, de telle manière qu'il s'y brûle dans l'unité de temps une quantité de charbon suffisante; quantité qui doit être à peu près la même que dans le travail à l'air chaud. Mais quand l'air qui entre par la tuyère est froid, comme il ne se dépouille pas, à beaucoup près, de tout son oxigène dans le creuset, il y a combustion considérable dans les étalages et dans la cuve, tandis que cette combustion est presque

nulle avec l'air chaud; aussi, dans ce dernier cas, remarque-t-on en général un refroidissement très sensible dans les parties supérieures des fourneaux. Cela rend parfaitement raison de la grande économie de combustible que procure le nouveau procédé de fondage. Dans l'un et l'autre cas, pour une même quantité de combustible brûlé, il faut la même quantité d'air, et l'on remarque en général que la quantité absolue de combustible consommé par 24 heures, n'a presque pas changé, lorsque l'on a remplacé l'air froid par de l'air chaud; aussi n'a-t-on fait varier presque nulle part la vitesse du piston des machines soufflantes; mais, pour brûler un même poids de charbon dans les parties qui entourent la tuyère, il faut beaucoup moins d'air chaud que d'air froid : or comme l'air contient en proportion considérable un corps inerte et refroidissant, l'azote, dont on n'a aucun moyen de se débarrasser, c'est encore un avantage que présente l'air chaud relativement à la haute température que l'on cherche à développer dans le creuset.

Si la théorie que je viens d'exposer est exacte, on voit de suite qu'il serait possible de déterminer par l'expérience le degré de température le plus convenable à donner à l'air; car il suffit évidemment que ce degré soit tel que l'air cède la totalité de son oxigène au combustible chauffé au blanc, immédiatement au contact de celui-ci. Une plus forte chaleur ne procurerait que de faibles avantages qui seraient loin d'indemniser des dépenses qu'il faudrait faire pour l'obtenir. Comme les combustibles charbonneux ne sont pas à beaucoup près aussi faciles à embraser les uns que les autres, il résulte de ce qui vient d'être dit qu'il est nécessaire de porter l'air

à des températures différentes, selon la nature de chacun d'eux. Ainsi 150° à 200° suffisent pour les fourneaux chauffés au charbon de bois, et il paraît qu'il faut 300°, et même plus, pour les fourneaux qui sont alimentés par de la houille. Il est vraisemblable que l'anthracite exigerait encore une température plus élevée, mais en même temps tout porte à croire que l'on pourrait employer ce combustible avec avantage, pourvu toutefois qu'il n'eût pas le défaut de se réduire en poudre par décrépitation, si pour le brûler on échauffait l'air à un degré de température suffisant. Une autre conséquence évidente de ce qui précède, c'est que l'introduction de la nouvelle méthode de traitement des minerais de fer a dû apporter plus d'amélioration dans le travail à la houille que dans le travail au charbon de bois.

Enfin, l'action de l'air chaud sur les combustibles donne l'explication de ce fait singulier et bien connu; savoir: que dans le travail à l'air froid, pour obtenir une même quantité de fonte on consomme près de deux fois autant de coke que de charbon de bois, quoique ces deux combustibles aient presque le même pouvoir calorifique: cela vient de ce qu'à raison de sa difficile combustibilité le coke prend immédiatement à l'air froid beaucoup moins d'oxigène que le charbon de bois et qu'ainsi, pour en brûler autour de la tuyère, dans l'unité de temps, une quantité suffisante pour que la température atteigne le degré nécessaire, on est obligé de faire affluer dans le creuset un volume d'air très considérable; or cet air étant encore riche en oxigène lorsqu'il arrive dans les étalages y occasione sans utilité une consommation de combustible qui paraît être très grande. Un des effets de cette combustion est nécessairement d'échauffer très fortement les

parties moyennes et supérieures du fourneau ; c'est ce que l'on remarque effectivement : et de là vient sans doute que la fonte faite au coke se carbure davantage que la fonte préparée avec le charbon de bois. Quand le travail à l'air chaud aura atteint toute sa perfection, le coke et le charbon se suppléeront à peu près poids pour poids dans la fusion des minerais de fer.

On n'emploie pas l'air chaud en Russie ; mais depuis quelques années on a adopté l'usage de comprimer l'air froid qu'on lance dans les fourneaux, sous une pression plus ou moins forte et que l'on porte à ce qu'il paraît jusqu'à 2 pouces de mercure ; c'est d'après ce principe que sont dirigées toutes les usines de l'Oural, dans lesquelles on consomme du bois ou du charbon de bois, et l'on assure que ce procédé a eu pour résultat de diminuer beaucoup la consommation du combustible. Comme les combinaisons des gaz sont en général facilitées par la compression, il se peut que l'air soumis à l'action d'une force équivalente au poids d'une colonne de mercure de 2 pouces de hauteur cède plus d'oxigène au charbon que lorsqu'il n'est pressé que par le poids de l'atmosphère ; cela serait susceptible d'être vérifié par l'expérience ; mais il n'est nullement probable cependant que l'air ainsi comprimé produise une combustion aussi rapide que l'air échauffé, c'est-à-dire qu'il se dépouille dès les premiers momens d'une aussi forte proportion d'oxigène. Pour que l'air s'introduise dans le fourneau à l'état de compression, ou animé d'une grande vitesse, il faut que l'orifice par lequel on l'y fait entrer ait un diamètre convenablement calculé et petit ; dès lors le jet d'air est fort étroit ; mais, à raison de la grande force d'impulsion qu'il a reçue, il doit pénétrer sur une assez grande lon-

gueur dans le creuset. Le lieu de la combustion, resserr en largeur, est donc plus alongé que quand on emploie d l'air non comprimé ; il doit par conséquent s'y développe une très forte chaleur, et il se peut qu'il se brûle alors plu de charbon dans le creuset que quand l'air entre dans l fourneau par la simple pression atmosphérique, ce qui es le point important. Mais, quoi qu'il en soit, la chaleu doit décroître assez rapidement autour de la tuyère dan le sens perpendiculaire à la direction du vent, et il es probable que, si les dimensions du creuset n'étaient pa convenablement réduites, il se ferait des *attachemen* sur les parois. Dans le sens vertical, la chaleur va en di minuant graduellement; mais elle doit être très forte jus qu'à une assez grande hauteur, parce que l'air ne se dé pouille de tout son oxigène qu'après avoir traversé un épaisseur de combustible qui vraisemblablement n'es pas de beaucoup inférieure à celle qui est nécessaire pou épuiser l'oxigène de l'air froid non comprimé. Ave l'air chaud les effets sont différens et doivent, ce sem ble, produire des résultats plus avantageux. En effet l'air porté à une haute température, se trouvant avo acquis un grand accroissement d'élasticité, on ne pour rait le faire pénétrer dans le fourneau avec la densité d l'air atmosphérique qu'en faisant une dépense de for motrice considérable ; on préfère donc généralement laisser se dilater jusqu'à un certain point et élargir ass les buses et la tuyère pour que, sans augmenter la for motrice, les machines en lancent le même poids, da l'unité de même temps, que dans le travail à l'air froi Il résulte de cette disposition que le lieu de la combusti est étendu dans le sens des dimensions horizontales, qu'il s'étend peu au contraire en hauteur, et que p

suite toute la chaleur se trouve concentrée dans le creuset, ce qui doit permettre de lui donner une grande largeur. Or, ce sont là précisément les conditions qu'on doit chercher à remplir pour atteindre le plus haut degré d'économie, pour réduire la totalité de l'oxide de fer contenu dans le minerai, et pour obteuir que la fonte et le laitier, étant amenés au plus grand état de liquidité possible, puissent se séparer mutuellement d'une manière complète.

Si on lançait dans un fourneau, par des buses rétrécies, de l'air qui fût en même temps échauffé et fortement comprimé, le lieu de la combustion serait fort circonscrit même en hauteur, et il s'y développerait une chaleur excessive; mais on ne voit pas qu'il pût en résulter aucun avantage, car dès que la température dépasse le terme suffisant il y a nécessairement consommation inutile du combustible : et en outre ici il y aurait une augmentation de dépense sur la force motrice, dont on ne serait pas indemnisé.

Pour échauffer l'air que l'on destine à alimenter les hauts fourneaux, on fait usage d'appareils diversement disposés, mais qui consistent en général en une série de tuyaux de fonte, aboutissant d'une part aux machines soufflantes et se terminant à l'autre extrémité par des buses qui chassent le vent dans les tuyères. Ces tuyaux sont chauffés extérieurement soit par les gaz qui sortent du fourneau, soit au moyen d'un foyer particulier. M. Cabrol, ex-directeur des usines de Decazeville, vient de proposer un nouveau mode d'échauffer l'air, qui, suivant lui, a en outre pour effet *de lancer dans les fourneaux par les tuyères des* GAZ CARBONÉS *ou* RÉDUCTEURS à une haute *température*. (Notice sur une Nouvelle in-

vention relative à la fabrication de la fonte; par M. C
brol. 1835, brochure.) Il a appliqué son nouveau pro
cédé à un des fourneaux de l'établissement d'Alais, depui
le 22 janvier dernier jusqu'au 1er mars, et les résultat
ont été tellement avantageux que le produit journalier
doublé et que la consommation de combustible a été ré
duite de près de moitié. Il n'y a pas de doute à l'égard de
la réalité de ce succès, mais il importe d'examiner s'i
est dû à *l'action puissante des gaz réducteurs fourni*
par l'appareil, comme le prétend M. Cabrol, ou bien s
l'échauffement de l'air en est l'unique cause.

Voici les faits. Dans les circonstances les plus avan-
tageuses, le fourneau a produit 10,800 k. de fonte par
24 heures et consommé 15,000 k. de coke préparé avec
la houille de Rochebelle. Dans le même laps de temps,
la machine soufflante a lancé 101,800 mètres cubes d'air,
ramenés à zéro, pesant environ 130,000 k. et l'appareil
d'échauffement a brûlé 2400 k. de houille de Rochebelle,
de la qualité la plus inférieure. L'appareil, qu'il n'est
pas permis de décrire avec détails, parce que l'auteur
s'en est assuré la propriété par un brevet d'invention,
consiste essentiellement en un long four à reverbère,
dont la grille constamment chargée de combustible, est
traversée par l'air qui sort du régulateur. Dans le fon-
dage d'essai *les gaz étaient constamment à une tempé-*
rature supérieure à celle du zinc fondant, et en acti-
vant le feu des foyers on élevait promptement les buses
à la chaleur rouge.

analysé la houille de Rochebelle ; elle contient :

Charbon............	0,681
Cendres............	0,104
Matières volatiles.....	0,215
	1,000

i donne 27,6 de plomb avec la litharge, et comme ›ntient une certaine proportion de pyrites dont on ıs tenu compte, les 0,205 de matières volatiles e laisse dégager par la calcination équivalent tout ıs à 0,135 de carbone. Ces données suffisent pour cier tous les effets de l'appareil.

›o k. de houille de Rochebelle ne peuvent pas pro- plus de 600 k. de gaz combustibles ou réducteurs ; ›ok. se mêlant, avant d'entrer dans le fourneau, avec ›oo k. d'air atmosphérique, celui-ci se trouverait en contenir tout au plus les 0,004 de son poids ; on a près la même proportion en volume. Cette propor- :st bien insignifiante, et il paraît impossible de lui ›uer non seulement les grands résultats qui ont été ıus, mais même une influence quelconque sur ces tats. En outre, pour que l'air après avoir traversé fer contienne 0,004 de gaz réducteurs, il faudrait oser que la houille se comporte sur la grille comme un vase clos et qu'elle se décompose sans combus- , ce qu'il n'est pas possible d'admettre, surtout dans ndition de l'appareil, qui exige une affluence d'air ›ondante. Mais quand même on admettrait cette osition, il est évident que ces gaz seraient complète- t détruits avant que le vent pénétrât dans le fourneau, l n'est pas possible de croire qu'ils pussent subsister

pendant un seul instant au milieu d'une aussi grande masse d'air échauffé à un degré suffisant pour mettre le zinc en fusion. L'appareil de M. Cabrol ne produit donc pas de *gaz réducteurs*, et il n'a par conséquent d'autre effet que d'échauffer l'air, comme les anciens appareils à tuyaux; et tous les résultats obtenus dans le fourneau d'Alais n'ont point d'autre cause que cet échauffement.

Il est possible néanmoins que le procédé que M. Cabrol emploie pour échauffer l'air soit préférable à celui qui avait été adopté par les premiers inventeurs, à raison de l'économie du combustible. Les propriétaires d'usines pourront en juger d'après les données précédentes, desquelles il résulte qu'à Alais on a consommé 1 k. de houille pour porter à la température du zinc fondant 54 k. d'air atmosphérique ou environ 42 ½ mètres cubes. Dans l'appareil à tuyaux, l'interposition de l'enveloppe de fonte et l'imparfaite conductibilité des gaz font obstacle à l'échauffement, et cette circonstance doit augmenter la consommation du combustible; mais aussi l'air que reçoit le fourneau est parfaitement pur. Dans l'appareil de M. Cabrol, toutes les particules de l'air s'échauffent immédiatement en passant successivement au contact de la houille embrasée, ce qui empêche toute déperdition de chaleur, et les gaz qui brûlent dans l'espace que parcourt le vent doivent d'ailleurs faciliter beaucoup son échauffement. Mais, par compensation, l'air qui sort de cet appareil est extrêmement vicié par un mélange de gaz acide carbonique et de vapeurs d'eau. En effet, d'après l'expérience faite avec la litharge sur la houille de Rochebelle, on trouve que cette houille exige à peu près deux fois son poids d'oxigène ou 8 ½ son poids d'air pour sa combustion complète

s 2400 k. qu'on en brûle sur la grille doivent donc :endre 4800 k. d'oxigène, ce qui équivaut à plus du xième de la quantité qui est contenue dans l'air échauffé. résulte de là encore que cet air se trouve mêlé de plus un vingtième de son poids d'acide carbonique et de vaeurs d'eau au moment où il pénètre dans le fourneau.

M. Cabrol fait remarquer lui-même, dans sa bro-ıure, cette absorption d'oxigène par la houille, et il paıît regarder cette circonstance comme un effet avantageux : son procédé. On ne saurait deviner sur quels motifs il nde son opinion; mais je suis bien éloigné de l'adopter. : pense au contraire que, comme il faut chercher par ntes voies à développer dans le creuset la plus haute mpérature possible, de la manière la plus économique, découverte d'un moyen de se procurer de l'oxigène oins mélangé de corps inertes qu'il ne l'est dans l'air nosphérique mènerait à de grands perfectionnemens. ı jour probablement on tirera un parti avantageux de vapeur d'eau, composé si riche en oxigène, et qui ntient en outre un excellent combustible. Il y aurait s à présent un grand intérêt à rechercher quel serait effet dans un haut fourneau d'un mélange de cette vaeur, échauffée à 200 ou 300°, avec de l'air atmosphérique, ı proportions variées. On sait que l'eau en vapeur est écomposée par le charbon incandescent et qu'il résulte e cette décomposition un mélange de gaz hydrogène ur, d'oxide de carbone et d'acide carbonique; d'un utre côté, l'hydrogène décompose l'acide carbonique; ce az ainsi que l'oxide de carbone est très combustible; s phénomènes seraient donc très complexes et c'est à ıuse de cela qu'il ne paraît pas possible de rien prévoir

avant de connaître le résultat de quelques expériences fondamentales.

On peut maintenant se demander quel avantage M. Cabrol aurait espéré obtenir des gaz réducteurs s'il s'en fût réellement formé dans son appareil? Ces gaz, du moins ceux qui résultent de la calcination du bois ou de la houille, absorbant beaucoup moins d'oxigène, à poids égaux, que le charbon et le coke, n'équivalent pas à ces combustibles et ne développeraient pas une température aussi élevée dans le creuset. Ils contribuent, il est vrai, efficacement à la réduction de l'oxide de fer dans les régions supérieures du fourneau; mais on sait que, dans le procédé ordinaire, ils surabondent dans ces régions, il serait donc tout-à-fait superflu d'en introduire par la partie inférieure.

Dans l'essai fait à Alais avec l'air chaud, on a brûlé 15,000 k. de coke et 2400 k. de houille avec 130,000 k. d'air atmosphérique, contenant 30,000 k. d'oxigène. Or, comme 1 partie de carbone prend 2,62 parties d'oxigène, contenues dans 11,425 d'air, que l'on peut supposer 0,10 de cendres dans le coke, et que la houille de Rochebelle exige pour se brûler 2 parties d'oxigène contenues dans 8,6 d'air, on trouve qu'il faudrait pour la combustion complète des 15,000 k. de coke et des 2400 k. de houille, environ 40,200 k. d'oxigène ou 170,000 k. d'air atmosphérique. Il manque donc plus de 10,000 k. d'oxigène. A la vérité le minerai a dû en abandonner en outre 4000 k. en se réduisant, puisque l'on a obtenu 10,000 k. de fonte, mais néanmoins on trouve encore un déficit de 6000 k. au moins; aussi les gaz qui sortent du fourneau sont-ils combustibles et susceptibles de s'enflammer quand on les mêle avec un courant d'air suffisamment échauffé.

Dans le travail à l'air froid, avec la même quantité de coke et la même quantité d'air, on n'obtenait que 5000 k. de fonte en 24 heures. La consommation d'oxigène pour la combustion du coke aurait donc dû être de 35,400 k., tandis que l'air et l'oxide de fer n'en ont pu fournir que 32,000 k.; il y avait donc déficit de 3400 k. Mais, en outre, tout porte à croire que l'air ne se dépouille pas de la totalité de son oxigène en traversant les fourneaux, et qu'il en retient une proportion plus considérable quand on l'emploie à la température ordinaire que quand on l'échauffe préalablement.

L'accroissement de pouvoir oxidant que l'air acquiert lorsqu'on l'échauffe, même à une température assez peu élevée, porte à croire que l'on pourra employer l'air chaud avec avantage pour d'autres opérations métallurgiques que pour la fusion des minerais; par exemple, pour les grillages, l'affinage des plombs argentifères, etc. Il est probable qu'il serait surtout très efficace dans le traitement des sulfures et des arsénio-sulfures argentifères par le procédé de la coupellation directe. Cela mériterait d'être essayé.

Sur les Produits de l'Oxidation de l'Alcool;

PAR J. LIEBIG.

Il résultait de mes recherches sur l'éther oxigéné de Dœbereiner, que le liquide obtenu par la distillation de l'alcool avec du manganèse et de l'acide sulfurique, renferme

un corps volatil, remarquable par son odeur suffocante et par un produit brun résineux qu'il fournit lorsqu'on le traite par la potasse. J'avais tout lieu de croire que la même substance serait produite par l'action de l'acide nitrique et du chlore sur l'alcool; mais ce n'est que depuis peu, qu'éclairé par une observation de M. Dœbereiner, je suis parvenu à l'isoler. Je le décrirai dans ce mémoire sous le nom *d'aldehyde;* ce nom est formé de *alcool dehydrogenatus.*

Aldehyde.

On le retire de sa combinaison avec l'ammoniaque en distillant celle-là avec des acides faibles. La préparation de ce composé ammoniacal doit donc précéder celle de l'aldehyde et c'est pour cela que je vais la décrire en premier lieu.

L'aldehyde se produit de diverses manières; on peut le retirer de l'alcool et de l'éther. Sa formation avec l'éther est tout-à-fait remarquable. Si l'on fait passer des vapeurs d'éther privé d'eau et d'alcool, par un large tube de verre, rempli de verre grossièrement concassé et porté au rouge, elles se changent entièrement en aldehyde, en un gaz inflammable et en eau. On remarque en même temps un dépôt de charbon à peine pondérable.

En faisant passer ces produits de la décomposition dans un vase rempli à moitié d'éther, que l'on refroidit avec soin, l'aldehyde y est retenu en dissolution. Si de temps en temps, et sans interrompre la marche de l'opération, on sature l'éther qui reçoit les gaz avec de l'ammoniaque gazeuse et qu'on a privée d'eau en la faisant passer à travers un tube rempli de potasse fondue et de chaux vive, on voit bientôt les parois et le fond du vase

vrir de cristaux transparens et brillans, qui sont
mbinaison d'aldehyde et d'ammoniaque. On les
t purs après les avoir pressés entre du papier bu-
t séchés à l'air pour les priver d'un peu d'eau qui
t adhérente.

t par ce procédé qu'on a d'abord réussi à obtenir
posé pur. Une quantité de 20 à 30 grammes que
préparée en 18 à 24 heures a été suffisante pour
rmination de ses principales propriétés; et après
ir fait un examen plus approfondi, il a été fa-
le chercher dans tous les corps où on pouvait le
trer comme partie constituante ou à l'état de mé-

distillant de l'alcool faible avec de l'acide sulfuri-
du peroxide de manganèse, ou de l'acide chrômico-
ique, il est très facile d'obtenir de l'aldehyde
elle quantité que l'on désire. On a soumis à la dis-
n un mélange de 4 parties d'esprit de vin à 80
nes, de 6 de peroxide de manganèse, 6 d'acide
ique et 4 d'eau. A une douce chaleur, le liquide
ment écumeux laisse dégager de l'aldehyde avec de
t de vin et quelques autres produits que j'exami-
par la suite avec plus de détails. Dans cette distil-
, il se dégage de l'acide carbonique, mais pas plus
e peut en tenir en dissolution le liquide qui dis-
L'aldehyde est extraordinairement volatil, et il faut
tir l'appareil avec un soin tout particulier si l'on
it éprouver de grandes pertes.

interrompt l'opération aussitôt que le produit de-
acide; ce qui arrive après qu'on a reçu environ 6
s.

met le produit dans une cornue avec son poids de

chlorure de calcium et l'on en distille trois parties
bain-marie. On rectifie une seconde fois ce dernier pr
duit sur son poids de chlorure de calcium, de so
qu'on finit par obtenir l'aldehyde entièrement privé d'
et en partie exempt d'esprit de vin et de quelques éthe

Il faut alors saturer avec de l'ammoniaque gazeus
produit de ces distillations; on pourrait le faire dir
tement; mais on n'obtiendrait que difficilement u
complète saturation, parce que le liquide se prendr
bientôt en une bouillie cristalline et épaisse.

Il vaut mieux mêler le produit de la distillation a
deux fois son volume d'éther et y faire ensuite pas
l'ammoniaque gazeuze. Dans la combinaison de l'amn
niaque avec l'aldehyde, il se développe beaucoup de cl
leur, et pour cette raison il faut entourer le mélan
d'eau froide. Il faut placer, entre l'appareil qui four
l'ammoniaque et le vase où se fait la saturation, un fl
con de sûreté ou tout autre appareil que l'on voudra po
éviter l'absorption de l'aldéhyde dans l'appareil à l'a
moniaque; car l'absorption a lieu avec tant de rapid
que, sans cette précaution, on ne saurait l'éviter.

A mesure que la liqueur absorbe l'ammoniaque, on
voit se troubler, et une grande quantité de cristaux tra
parens et incolores se précipiter. Ces cristaux sont form
d'aldehyde et d'ammoniaque; il faut les laver deux
trois fois avec de l'éther pour qu'ils soient tout-à-f
purs. Nous désignerons ce composé par le nom d'*amn
nialdehyde*.

On peut obtenir ce même composé avec de l'alcool
lué qu'on sature avec du chlore gazeux en refroidiss
constamment. Après que l'odeur de chlore a dispar

on distille la liqueur. Lorsqu'il en est passé environ $\frac{1}{10}$ on change de récipient, car ce qui y arrive alors est de l'esprit de vin pur que l'on peut saturer de nouveau de chlore et traiter de la même manière.

On rectifie plusieurs fois sur du chlorure de calcium le produit recueilli en premier lieu jusqu'à ce qu'il soit assez privé d'eau pour pouvoir se mêler avec de l'éther. Après la saturation avec de l'ammoniaque gazeuse on en obtient une abondante quantité d'ammonialdehyde.

Cette méthode ne serait pas désavantageuse, si dans cette opération il ne se produisait en même temps une quantité extraordinaire d'acide hydrochlorique.

Si l'on prend une partie d'esprit de vin à 80 et qu'on l'étende de deux parties d'eau, qu'on décompose le mélange par du chlore, de la manière décrite, on n'obtient pas d'autre produit que de l'aldehyde et de l'acide hydrochlorique, c'est-à-dire pas de combinaison de chlore.

Si l'on soumet à la distillation un mélange de 3 parties d'esprit de vin à 80 centièmes et de deux parties d'acide nitrique à 1,25 de densité, que l'on distille le produit au bain-marie, on recueille une grande quantité d'éther nitrique, qui saturé de gaz ammoniaque se sépare en deux couches dont l'inférieure est une dissolution concentrée d'ammonialdehyde dans de l'eau.

Il se forme aussi une quantité considérable d'aldehyde dans l'action du noir de platine sur la vapeur d'alcool.

En traitant la liqueur qui contient de l'acétal et de l'aldehyde par du carbonate de chaux, et rectifiant ensuite, pour la priver d'acide, on en sépare l'acétal contenant de l'aldehyde, que Dœbereiner a décrit, sous forme d'un liquide éthéré qui nage à la surface. La

liqueur saturée après cela avec du gaz ammoniaque fournit de très beaux cristaux bien déterminés d'ammonialdehyde. J'ai déjà dit qu'il y a trois ans que M. Dœbereiner a obtenu ce composé par le procédé qui précède.

Il est facile de préparer l'aldehyde à l'aide de sa combinaison ammoniacale. On dissout 2 parties de ce composé dans son poids d'eau, on met la dissolution dans une cornue et on y mêle 3 parties d'acide sulfurique étendu d'avance de 4 parties d'eau.

En chauffant doucement au bain-marie, l'aldehyde se dégage avec une vive effervescence; on interrompt la distillation lorsque l'eau commence à bouillir dans le bain-marie (1).

Le produit de la distillation est de l'aldehyde hydraté. On le met dans une cornue sèche avec son volume de chlorure de calcium en fragmens, et on distille au bain-marie. Il faut avoir soin de bien refroidir lorsqu'on met en contact le chlorure de calcium et l'aldehyde, parce que la combinaison du premier avec l'eau dégage assez de chaleur pour mettre en ébullition et volatiliser une partie de l'aldehyde.

On obtient de l'aldehyde parfaitement pur en distillant une seconde fois au bain-marie, sur de la poudre de chlorure de calcium, le produit de la rectification précédente

(1) L'aldehyde est si volatil, qu'on ne peut le distiller et le condenser dans les appareils ordinaires sans en perdre beaucoup. Je décrirai dans le prochain cahier un appareil simple et commode qui employé depuis plus de six ans dans mon laboratoire, et qui est d'excellent usage dans la plupart des distillations.

e seconde opération tout l'aldehyde est passé lors- température du bain-marie est de 30°.

dehyde pur est un liquide incolore, limpide e de l'eau, très volatil; sa densité est de 0,790; t à 21°,8 sous la pression de 0,76; il a une odeur e pénétrante qui est caractéristique. Lorsqu'on s sa vapeur, on perd pendant quelques instants la : d'aspirer l'air; il produit comme une sorte de e d'estomac.

: mêle en toutes proportions avec l'eau avec dégat de chaleur. En ajoutant du chlorure de calcium iélange, l'aldehyde se sépare de l'eau sous forme couche limpide qui se tient à la surface; il se comavec l'alcool et l'éther comme avec l'eau; on ne e séparer de l'éther en l'agitant avec de l'eau. Sa naison avec l'eau et l'alcool diminue beaucoup sa ité. Les dissolutions de l'aldehyde dans l'eau, l ou l'éther, n'ont pas la moindre action sur les irs végétales.

ldehyde s'enflamme facilement, et brûle avec une e pâle qui cependant éclaire. Conservé dans un lein d'air, il absorbe l'oxigène, et se change peu en acide acétique extrêmement concentré; si on e du noir de platine, l'action se produit avec une té toute particulière; si l'on en met une goutte un vase plein d'air humide, on y remarque inanément une odeur pénétrante d'acide acétique. Il t le soufre, le phosphore et l'iode (ce dernier ine couleur brune), mais sans que ces corps pant altérés.

chlore et le brôme sont absorbés avec un fort dé

gagement de chaleur et production d'acides hydrochlorique et hydrobrômique. Il semble que dans cette réaction l'aldehyde se convertit en chloral et brômal. De l'acide nitrique faible chauffé avec de l'aldehyde se décompose en dégageant de l'acide nitreux, et formant de l'acide acétique. Mêlé avec de l'acide sulfurique concentré, celui-ci devient instantanément d'un brun foncé, puis noir et épais.

Ses réactions sur la potasse et l'oxide d'argent sont caractéristiques.

Si l'on fait chauffer de l'aldehyde hydraté avec de la potasse, il se manifeste d'abord dans la liqueur un trouble jaunâtre ; au bout de quelques instans il se sépare à sa surface une matière résineuse d'un rouge brun, que l'on peut tirer en fils. Je la nommerai résine d'aldehyde (*aldehydharz*), quoique peut-être cette dénomination ne soit pas très convenable.

Si l'on chauffe l'aldehyde avec de l'eau et de l'oxide d'argent, d'abord modérément, puis jusqu'à l'ébullition l'oxide se réduit aussitôt en partie ; cette réduction est accompagnée d'un phénomène particulier. Lorsqu'on fait l'expérience dans un tube de verre, qui est le vase le plus commode, le métal revivifié recouvre le verre d'une couche métallique, qui le rend brillant comme un miroir. Cela prouve qu'il n'y a point eu de dégagement de gaz ; d'ailleurs, on n'en remarque pas. Après que la réduction s'est opérée, on a dans le liquide aqueux un sel d'argent que l'on ne peut évaporer, sans qu'il ne se décompose par suite de la réduction de l'argent en dissolution.

Si l'on ajoute à ce liquide froid assez d'eau de bar-

précipiter tout l'argent à l'état d'oxide, et que l'on
e de nouveau l'oxide d'argent précipité dans la
liqueur, c'est-à-dire, dans le nouveau sel de ba-
u'on vient de produire, il se réduit complétement
:tal sans dégagement de gaz. En mêlant ensuite
iqueur avec du nitrate d'argent, il se forme bien-
ie grande quantité de feuilles cristallines et bril-
; d'acétate d'argent, et on ne remarque pas d'autre
iit que de l'acide acétique. Ainsi, en faisant bouil-
sel de baryte avec de l'oxide d'argent, l'acide qui
combiné à la baryte, s'est changé en acide acétique
isorbant de l'oxigène. On observe absolument les
:s phénomènes, lorsqu'on fait chauffer de l'alde-
aqueux, auquel on ajoute quelques gouttes d'am-
aque, avec du nitrate d'argent; la réduction de
le d'argent qui se produit dans cette expérience,
e un moyen très simple et très facile de constater
:ésence des plus petites quantités d'aldehyde dans
quides où on le soupçonne. L'on peut ainsi se con-
:re instantanément de la présence de ce corps dans
er nitreux ou l'éther muriatique pesant.

dois encore parler d'une transformation d'un genre
iculier, à laquelle l'aldehyde est sujet, dans des
nstances qui ne sont pas encore connues. J'ai vu
dans les vases où on le conserve, et au milieu de
ehyde lui-même, il se forme des cristaux prismati-
; à quatre faces, de forme allongée, et transparens;
;'accroissent constamment, de sorte que la liqueur
par se remplir d'un réseau de cristaux déliés. Ces
:aux sont moins volatils; ils n'entrent pas en fu-
à 100°; à une température plus élevée, ils se su-

bliment complétement en aiguilles blanches transparents et jouissant de beaucoup d'éclat. Ils sont assez durs e peuvent être assez facilement réduits en poudre; il sont inflammables, inodores, solubles dans l'alcool e l'éther, peu ou point dans l'eau.

J'ai mis quelques gouttes de l'aldehyde où ces cristau commençaient à se former, dans un tube gradué où j'a également introduit de l'oxigène; je l'ai exposé à la lumière solaire : après 3 ou 4 jours, le tube était couvert à l'intérieur de cristaux déliés, et le volume de l'oxigène avait très sensiblement diminué. D'après cette expérience, il paraîtrait que l'oxigène aurait une influence importante dans leur formation; mais une autre observation m'a jeté de nouveau dans l'incertitude. Afin de pouvoir conserver sans perte une grande quantité d'aldehyde, je l'avais répartie dans 6 larges tubes alongés en pointe très longue par un bout et fermés à la lampe. Sur ces six tubes, cinq n'ont présenté aucun changement; dans un seul, au bout de 8 jours, pendant la nuit, il s'est formé un réseau de cristaux qui n'on pas augmenté les jours suivans. Je ne saurais dire si l'aldehyde qui se trouve dans les cinq premiers tubes, est celui qui a passé en premier ou en dernier lieu dans l rectification; dans tous les cas, on remarque dans l'aldehyde, après la formation de ces cristaux, la présence d'un autre liquide moins volatil, qui offre une grande ressemblance avec l'acétal.

L'analyse de l'aldehyde s'est faite sans difficulté à l manière ordinaire. n'est cependant pas facile, à caus de sa grande volatilité, d'éviter une légère perte pendant son introduction dans le tube à combustion, pa

ce que les ampoules ne doivent pas être fermées, mais bien ouvertes, lorsqu'on les recouvre d'oxide de cuivre; on a du reste pris toutes les précautions connues.

			Eau.	Acide carbonique.
I.	0,3238 gr.	ont donné	0,260	0,630
II.	0,3355	—	0,272	0,663
III.	0,420	—	0,340	0,831

Ce qui donne pour 100 parties.

	I.	II.	III.
Carbone......	53,798	54,6423	54,711
Hydrogène.....	8,956	9,0081	8,991
Oxigène.......	37,245	36,3506	36,198

Cette composition correspond en atômes à :

			En centièmes.
4 at.	carbone......	305,748	55,024
8	hydrogène....	49,918	8,983
2	oxigène......	200,000	35,993
1	aldehyde.....	555,666	

Comme vérification de cette analyse, j'ai déterminé la densité de la vapeur d'aldehyde par la méthode de Dumas, qui est aussi commode que facile à exécuter. J'ai placé le ballon avec l'aldehyde dans un grand vase contenant de l'eau chaude, et dont la température n'a pas varié sensiblement pendant le cours de l'opération.

Poids du ballon plein d'air sec.........	48,332 gr.
Poids du ballon plein de vap. d'aldehyde.	48,471
Volume intérieur du ballon..........	289,5 c. c.

Température de l'air	12°,8
Température de la vapeur.............	53°,5
Pression.............................	27″9‴,3

Densité de la vapeur d'aldehyde.. 1,532

Il résulte de là qu'un volume de cette vapeur à 0° et à 28″ contient :

1 vol.	carbone	0,84279
2	hydrogène	0,13760
½	oxigène........	0,55130
1	vap. d'aldehyde.	1,53169

On remarquera facilement que l'aldehyde a la même composition que l'éther acétique, à l'exception que sa densité est de moitié plus petite. On verra dans ce qui va suivre que le poids atomique de l'aldehyde est déduit de sa combinaison ammoniacale.

Ammonialdehyde.

La préparation de ce composé a été décrite dans ce qui précède ; on l'obtient directement en faisant passer de l'ammoniaque gazeuse dans de l'aldehyde pur ; ces deux corps se combinent avec dégagement de chaleur, et il en résulte une masse cristalline blanche et solide.

Cette combinaison se présente sous forme de rhomboèdres aigus, dont les arêtes terminales font un angle

d'environ 85° (1). Ces cristaux sont incolores, très transparens, brillans, réfractent fortement la lumière; ils ont la dureté du sucre de cannes, de sorte que l'on peut les réduire en poudre. Ils possèdent une odeur particulière d'ammoniaque et de térébenthine; ils sont volatils, très inflammables; fondent entre 70 et 80°, et distillent sans altération à 100°. Leur vapeur rougit le curcuma, et leur dissolution aqueuse a une réaction alcaline. Les acides, même l'acide acétique, les décomposent : il se produit un sel ammoniacal, et de l'aldehyde est mis en liberté; ils se dissolvent en toute proportion dans l'eau, un peu moins dans l'alcool, et difficilement dans l'éther. A l'air, et particulièrement à la lumière, les cristaux deviennent jaunes, et prennent une odeur de matières animales brûlées. Si l'on distille au bain-marie le composé devenu jaune, de l'ammonialdehyde d'une blancheur éclatante se sublime, et il reste un résidu brun, insoluble dans l'eau, qui contient de l'acétate d'ammoniaque et un autre sel ammoniacal.

On obtient des cristaux d'ammonialdehyde d'une beauté et d'une grosseur remarquables, en mêlant de l'éther à sa dissolution alcoolique concentrée, et laissant reposer le mélange, ou bien aussi en dissolvant à chaud ce composé dans de l'acétal ou de l'éther acétique, et laissant lentement refroidir.

Ce composé se comporte à l'égard des acides et des alcalis comme l'aldehyde : lorsqu'on le chauffe avec de

(1) M. Gust. Rose, à qui j'en avais envoyé pour les examiner, n'a pu le faire avec exactitude, parce que les cristaux avaient perdu de leur éclat par évaporation, et que leurs angles s'étaient arrondis.

l'eau et de l'oxide d'argent, il se dégage de l'aldehyd que l'on peut enflammer, et de l'ammoniaque qu'il es facile de reconnaître à ses réactions : une partie de l'oxid d'argent se réduit en donnant lieu aux phénomènes qu'o a déjà décrits, et la liqueur contient, après que toute les réactions ont cessé, de l'ammoniaque libre et un se d'argent parfaitement identique avec celui déjà men tionné. Si l'on y ajoute de la baryte, et que l'on fass chauffer la liqueur, l'oxide d'argent précipité se rédu complétement, et après avoir chassé l'ammoniaque p évaporation et l'excès de baryte, en faisant passer l'acide carbonique dans la liqueur, on a en dissoluti de l'acétate de baryte pur.

L'analyse de l'ammonialdehyde a donné les résulta suivans :

I. 0,400 gr. de matière ont donné 0,413 d'eau et 0,567 d'acide carbonique.

II. 0,600 gr. de matière ont donné 0,618 d'eau et 0,856 d'acide carbonique.

III. 0,500 de matière ont donné 0,515 d'eau et 0,716 d'acide carbonique.

0,1425 ont donné à 17,8° et à la pression de 27″ 9‴,5 136 c. c. de gaz.

Ces analyses fournissent pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Carbone	39,8163	39,8465	39,679
Hydrogène ...	11,4722	11,4444	11,444
Azote	23,0081	23,0141	22,970
Oxigène	25,7924	25,6950	25,907

Ces nombres correspondent à la composition théorique suivante :

			En centièmes.
4 at.	carbone............	305,750	39,7004
14	hydrogène..........	87,357	11,3428
2	azote..............	177,036	22,9874
2	oxigène............	200,000	25,9694
1	ammonialdehyde.....	770,143	

On bien,

			En cent parties.
1 at.	aldehyde $C_4 H_8 O_2$....	555,666	72,15
2	ammoniaque $2 N H_3$..	214,474	27,85
1	aldehydammoniaque ..	770,140	

Si l'on fait un mélange de dissolutions concentrées d'ammonialdehyde et de nitrate d'argent, il se forme un précipité d'une blancheur éclatante, très grenu, qui se dissout facilement dans l'eau, mais difficilement dans l'alcool, et que, pour cette raison, on peut obtenir pur en le lavant à l'esprit de vin.

Si l'on fait chauffer faiblement la dissolution du précipité bien lavé, de l'aldehyde est mis en liberté et une partie de l'oxide d'argent est réduite. Si l'on chauffe la dissolution avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide nitreux, et si on y mêle de la chaux, on a un dégagement d'ammoniaque. D'après cela, le précipité renferme de l'aldehyde, de l'ammoniaque, de l'acide nitrique et de l'oxide d'argent.

0,367 p. ont laissé	0,153	d'argent métalliqu
0,301	0,126	
0,231	0,097	
0,100	41,77	

I. 0,4068 du composé d'argent ont donné 0,156 e; 0,281 d'acide carbonique.

II. 0,348 ont donné 0,127 d'eau et 0,239 d'acic bonique.

Ce qui fait en 100 parties :

	I.	II.
Carbone......	19,098	18,990
Azote........	»	»
Hydrogène....	4,260	4,155
Argent.......	41,777	41,777
Oxigène......	»	»

J'ai essayé en vain de déterminer l'azote par l'u méthodes connues ; je n'ai jamais pu éviter la forr de gaz oxide d'azote. Le nombre atomique calcul près l'argent contenu dans cette combinaison est 6468,... et le carbone et l'oxide d'azote qu'on a tr indiquent qu'elle renferme :

16 at. de carbone et 44 at. d'eau sur
2 at. d'oxide d'argent.

Le carbone qu'elle renferme, correspond à 4 a d'aldehyde.

Sur les produits qui accompagnent la formati l'aldehyde dans sa préparation au moyen de l'é

J'ai dit dans ce qui précède, que lorsqu'on fait

des vapeurs d'éther à travers un tube de verre porté au rouge, elles se changent entièrement, et sans donner de dépôt de charbon, en aldehyde, en eau, et en un gaz inflammable. J'ai soumis ce gaz à quelques recherches, dans le but d'avoir quelques données sur cette décomposition.

Le gaz enflammé brûle avec une flamme éclatante; il est accompagné de vapeurs d'éther, dont on peut facilement le dégager en le faisant passer à travers de l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique absorbe entièrement la vapeur d'éther; on peut s'en servir avec confiance dans tous les cas où il s'agit de séparer la vapeur d'éther d'un gaz que l'acide sulfurique n'attaque pas. On peut facilement se convaincre par l'expérience suivante de l'avidité avec laquelle l'acide absorbe l'éther. On met quelques gouttes d'éther dans le vide d'un baromètre; le mercure descend de 15 à 16 pouces pendant qu'il se vaporise, suivant la température de l'air ambiant. Si ensuite on porte dans l'espace rempli de vapeur d'éther, un peu d'acide sulfurique concentré, le mercure reprend instantanément son premier niveau.

Comme le gaz inflammable ne pouvait contenir d'autres principes que du gaz hydrogène et du carbone, l'analyse en a été très facile. Après l'avoir privé de vapeurs d'éther par le procédé qu'on vient d'indiquer, on l'a fait passer sur de l'oxide de cuivre porté au rouge, et l'on a recueilli les produits comme à l'ordinaire.

On a obtenu pour 0,905 gr. d'acide carbonique 0,489 d'eau, ou pour 0,250 de carbone 0,05433 d'hydrogène, ce qui représente en centièmes :

82,3 carbone,
17,6 hydrogène.

99,9

D'après les atomes, le carbone de ce gaz est à son hydrogène comme 2 est à 5, ou comme 4 est à 10. Ce rapport est le même que dans l'éther.

Si on met ce gaz en contact avec du chlore il éprouve dans l'obscurité une condensation; à la lumière solaire il y a explosion instantanée.

Son action sur le chlore n'était pas de nature à décider si c'était un carbure d'hydrogène particulier, ou un mélange de gaz oléfiant et de gaz des marais; mais la manière dont il se comporte avec le perchloride d'antimoine a décidé la question en faveur de la seconde hypothèse.

Le perchloride d'antimoine (1) est un excellent réactif pour séparer complètement le gaz oléfiant des autres gaz qui ne sont point attaqués par lui; on peut le considérer comme du chlore liquide qui est d'un emploi bien plus facile et beaucoup plus énergique que le chlore dans l'état gazeux.

On a fait passer l'hydrogène carboné dont on vient de parler, à travers un appareil à potasse, rempli d'une

(1) On sait que l'on obtient le perchloride d'antimoine en faisant brûler de l'antimoine dans du gaz chlore sec. On peut l'obtenir plus commodément en telle quantité que l'on veut, en faisant passer du chlore dans du beurre d'antimoine que l'on a auparavant doucement chauffé pour le fondre. Il en absorbe une quantité extraordinaire. Le beurre d'antimoine est toujours liquide. A la fin, il faut refroidir à l'extérieur.

lissolution de potasse, puis à travers un plus grand ontenant de l'acide sulfurique concentré; le troisième u'il traversait était plein de perchloride d'antimoine.)ans ce dernier, les $\frac{3}{4}$ du volume du gaz furent absorés tout à coup (c'est-à-dire 3 bulles de gaz sur 4). Après avoir prolongé cette expérience pendant deux eures, on a distillé une certaine portion de perchloride l'antimoine, et en le mêlant avec de l'eau, on obtint me bonne quantité de chlorure d'hydrogène carboné, ou huile de gaz oléfiant. Le gaz que le perchloride d'antimoine n'avait pas absorbé, s'est comporté exactement comme le gaz des marais.

En décomposant les vapeurs d'éther à une température assez modérée on obtient donc :

1 at.	d'aldehyde....	$C_4 H_8 . O_2$
6	gaz oléfiant...	$C_6 H_{12}$
2	gaz des marais.	$C_2 H_8$
1	eau	$H_2 O$
3 at.	d'éther.	$C_{12} H_{30} O_3 = 3(C_4 H_{10} O)$

Il n'est pas besoin de dire, qu'à une température plus levée, la quantité de gaz des marais augmente, parce que, dans ce cas, ce gaz oléfiant se décompose en laissant un dépôt de charbon.

C'est ici l'occasion de dire quelques mots de l'opinion n'ont émise quelques chimistes, qui supposent que le az oléfiant est décomposé par l'acide sulfurique. J'ai herché dans un travail antérieur à prouver que le gaz léfiant ne peut former de combinaison particulière avec acide sulfurique; qu'il se comporte à l'égard de ce quide comme les autres gaz; et pour me procurer un

gaz propre à ces expériences, je l'ai fait passer avan que de l'employer à travers de l'acide sulfurique concentré, principalement pour absorber les vapeurs d'éther qui l'accompagnent. On m'a fait l'objection qu'il est encore à savoir si le gaz oléfiant n'a pas éprouvé d'altération de la part de l'acide sulfurique. Mais si l'on se souvient maintenant que le gaz oléfiant, au moment où il devient libre, se trouve en contact et à une assez haute température avec un grand excès d'acide sulfurique, il paraîtra peu vraisemblable que le gaz oléfiant soit décomposé par l'acide sulfurique à la température ordinaire. J'ai engagé M. Regnault, dans ses expériences sur l'huile du gaz oléfiant, à faire l'analyse de ce gaz, après qu'il aurait traversé une dissolution de potasse caustique et ensuite de l'acide sulfurique concentré. Il l'a brûlé sur de l'oxide de cuivre rouge et a obtenu de l'eau et de l'acide carbonique dans le rapport que demande la composition connue de ce gaz (1).

La formation de l'huile dans l'expérience avec le perchloride d'antimoine décrite ci-dessus, est une autre preuve directe que le gaz oléfiant ne forme point de combinaison avec l'acide sulfurique concentré, pas plus qu'il n'est altéré par lui.

---

(1) Cette analyse a donné 0,124 d'eau et 0,299 d'acide carbonique qui représentent . . . . 0,013777 d'hydrogène et 0,082676 de carbone.

Divisant par les poids atomiques, il vient :

Hydrogène. 2207
Carbone 1096

Ces nombres sont à peu près dans le rapport de 2 à 1.

Sur les produits de l'action de l'acide sulfurique et des peroxides sur l'alcool.

Si l'on distille un mélange de peroxide de manganèse, d'acide sulfurique et d'alcool étendu, l'aldehyde est le premier et le plus abondant produit qui se forme. Dès le commencement l'on remarque un faible dégagement d'acide carbonique; le liquide qui passe en est entièrement saturé. Dans le cours de la distillation, l'on remarque dans l'odeur suffocante de l'aldehyde une odeur très agréable d'éther acétique et de rack. Si, à ce point, l'on mêle de l'eau avec le produit de la distillation, il s'en sépare une liqueur éthérée qui se rassemble à la surface du liquide. A la fin de la distillation, les produits ont une réaction acide.

Le liquide éthéré peut s'obtenir facilement et en abondance, en rassemblant les derniers produits de la rectification du distillat sur le chlorure de calcium, et en l'agitant avec de l'eau pour tâcher de le priver de l'esprit de vin qui lui est mélangé. Si l'on fait, après cela, digérer le liquide avec du chlorure de calcium fondu, pendant quelques jours, et qu'on le rectifie, en ayant le soin de recevoir à part la portion qui renferme l'aldehyde, on peut l'obtenir assez pur.

Il possède une odeur agréable, qui rappelle celle des éthers acétique et formique. Son point d'ébullition est d'abord à 65°, il s'élève ensuite jusqu'à 70°.

En le brûlant avec de l'oxide de cuivre, on a obtenu de : I. 0,354 gr., 0,354 d'eau et 0,743 d'acide carbonique.

Une autre portion a été saturée de gaz ammoniaque pour la priver d'aldehyde qui pouvait s'y trouver mé langé ; puis, on l'a agitée avec de l'eau, jusqu'à ce que l papier de curcuma n'indiquât plus de réaction, et enfi rectifiée sur du chlorure de calcium au bain-marie Cette analyse n° II a donné pour 0,608 gr. 1,232 gr. d'acide carbonique et 0,547 d'eau. Ce qui fait en 100 parties :

	I.	II.
Carbone.......	55,227	55,87
Hydrogène.....	10,573	10,00
Oxigène.......	34,200	34,13

Les quantités d'eau que donnent ces analyses s'accordent à un centième près avec celle que fournit la composition de l'éther acétique.

J'ai fait digérer cet éther pendant quelques jours ave une dissolution de potasse ; il y a disparu complétemen à l'exception de quelques gouttes qui avaient absolumen l'odeur de l'éther ordinaire. C'est à lui qu'il faut at tribuer probablement l'excès d'hydrogène que présenter les analyses. La potasse ne s'était point du tout coloré en brun, ce qui prouve qu'il ne se trouvait point d'acét dans le produit. On a neutralisé exactement la potas avec de l'acide sulfurique faible, évaporé jusqu'à siccit et extrait le résidu avec de l'esprit de vin à 80° ; celui-a dissous une quantité notable d'un sel déliquescent qu dans toutes ses réactions, s'est comporté comme un m lange d'acétate et de formiate de potasse.

En mêlant sa dissolution avec du nitrate d'argent d'oxidule de mercure, elle s'est prise instantaneme en une masse de cristaux micacés qui, exposés à

chaleur, devenaient noirs en faisant effervescence, et laissaient précipiter une portion de métal; en filtrant on a obtenu par refroidissement une abondante quantité de cristaux d'acétate d'argent ou d'oxidule de mercure.

A la fin de la distillation de l'esprit de vin avec le manganèse et l'acide sulfurique, il distille un liquide faiblement acide; il a été analysé par C. et L. Gmelin; et tous deux ont trouvé que c'est un mélange d'acides formique et acétique. En le traitant par de l'oxide de plomb, j'ai obtenu un liquide qui avait une réaction fortement alcaline, provenant sans doute de l'acétate de plomb basique, qui s'était formé. Après l'avoir saturé avec de l'acide carbonique, et avoir évaporé, il s'est formé des cristaux brillans aciculaires, qu'il était facile de reconnaître pour du formiate de plomb : et en traitant l'eau mère par l'alcool, on a pu en séparer de l'acétate de plomb.

La différence qui existe entre les observations de M. Dœbereiner et celles des chimistes qu'on vient de nommer, consiste en ce que le premier, dans ses expériences avec le nitrate d'oxide de mercure, s'est servi du liquide spiritueux qui passe le premier à la distillation, est fortement chargé d'aldehyde, et n'a point d'ailleurs de réaction acide. La quantité d'acides acétique et formique qui se forment en opérant ainsi, ne s'élève pas à la vingtième partie de l'alcool employé; une portion bien plus grande de ces acides est mêlée au distillat comme éther acétique, lequel y entre pour la plus grande quantité et comme éther formique.

D'après cela, les produits de l'oxidation de l'alcool par le manganèse et l'acide sulfurique sont :

de l'acide carbonique,
de l'acide formique,
de l'éther formique;
de l'acide acétique,
de l'aldehyde,
des traces d'éther.

Je fais remarquer expressément que l'on n'a pas pu démontrer la présence de l'acétal parmi les produits de l'oxidation de l'esprit de vin par le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique; toutes les observations qu'on a faites ont paru prouver qu'il ne s'en forme point dans cette circonstance.

La réaction de l'acide nitrique sur l'esprit de vin, ne peut être différente de celle de l'acide sulfurique et du peroxide de manganèse, abstraction faite des produits qui se forment par la combinaison de l'acide nitreux avec l'éther, ou par la décomposition totale de cet acide. L'acide acétique est un des produits constans de cette décomposition, et en même temps que l'acide carbonique, on obtient toujours un autre degré d'oxidation du carbone, l'acide oxalique; on n'a point encore remarqué la présence d'acide formique, bien qu'il s'y forme aussi probablement. L'on sait qu'en distillant de l'amidon avec de l'acide nitrique faible, on obtient une grande quantité d'acide formique. Si d'autres composés organiques se comportent de la même manière vis-à-vis de substances oxigénantes, la première action s'exerce sur l'élément le plus oxidable, sur l'hydrogène, et l'on peut s'attendre à une série entière de combinaisons nouvelles et des plus intéressantes. L'esprit de vinaigre et celui

de bois, distillés avec du manganèse et de l'acide sulfurique, donnent une série de produits analogues à ceux de l'esprit de vin; mais je dois laisser à d'autres le soin de les examiner de plus près.

Sur les produits de l'oxidation de l'esprit de vin sous l'influence du noir de platine.

Si l'on place sous une cloche de verre élevée et munie d'une ouverture étroite à sa partie supérieure, une :apsule avec de l'alcool, au dessus de laquelle on dispose des verres de montres remplis de noir de platine iumecté, on remarque au bout de 2 ou 3 semaines que 'esprit de vin est devenu acide; en même temps que le l'acide acétique, il s'est formé d'autres produits dont es plus connus sont de l'acétal et de l'aldehyde. Si l'on ieutralise la liqueur avec de la craie, qu'on la distille :t sature avec du chlorure de calcium, il se sépare une iqueur légère et éthérée, qui est un mélange de trois ubstances : de l'éther acétique, de l'acétal et de l'allehyde.

Si on la soumet à la distillation, elle entre en ébullition à 54°, et la température finit par s'élever jusqu'à)4° environ.

Si l'on en distille la moitié, et qu'on sature avec du ;az ammoniaque ce qu'on recueille en premier lieu, on)btient une grande quantité de cristaux d'ammonialdehyde; mais la seconde partie, traitée de même, n'en ournit pas la moindre trace. Il en résulte évidemment jue l'on n'a pas affaire dans ce cas à une combinaion chimique déterminée, mais seulement à un mélange

de substances volatiles à des degrés différens. La séparation de l'aldehyde est très facile à opérer, mais celle de l'acétal présente beaucoup de difficultés.

On peut facilement se convaincre de la présence de l'éther acétique dans cette liqueur, par la formation d'un acétate que l'on observe lorsqu'on laisse quelques jours en contact avec de l'ammoniaque aqueuse, la liqueur la moins volatile qui a été privée d'aldehyde. On ne peut employer la potasse dans cette expérience, parce que son action sur l'acétal qui se trouve dans la liqueur, donne naissance à d'autres produits; entre autres, il se forme au contact de l'air de la résine d'aldehyde (*aldehydharz*).

Si l'on fait digérer la liqueur éthérée avec du chlorure de calcium, on voit après l'élimination de tout l'esprit de vin et de l'eau, se former un précipité blanc et pulvérulent, qui sans aucun doute n'est autre chose que cette combinaison de l'éther acétique avec du chlorure de calcium, dont j'ai donné précédemment la description.

M. Dœbereiner, en me procurant une quantité considérable du liquide éthéré brut, m'a donné la facilité de répéter l'analyse de l'acétal. J'ai toujours employé pour cela la liqueur qui distillait entre 94° et 95°, dans de nombreuses rectifications sur du chlorure de calcium et au bain-marie : l'acétal de la seconde analyse a été débarrassé d'aldehyde en le saturant de gaz ammoniaque et lavant avec de l'eau.

			Eau.	Acide carbonique.
I.	0,468	ont donné	0,459	0,983
II.	0,4696	—	0,493	1,012

Ce qui donne pour p. 100 d'acétal :

	I.	II.
Carbone........	58,067	59,588
Hydrogène......	10,890	11,664
Oxigène........	31,043	28,748

La moyenne de mes analyses précédentes s'accorde parfaitement avec ces résultats. J'ai donné autrefois la formule $C^8\ H^{18}\ O^3$, comme l'expression de sa composition théorique ; elle donne pour 100 parties :

Carbone........	59,72
Hydrogène	10,97
Oxigène........	29,31

On peut, d'après cela, considérer l'acétal comme une combinaison de 1 atome d'éther avec 1 atome d'aldehyde, ou comme un composé de 2 atomes d'aldehyde avec 1 atome d'eau. On obtient en effet :

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ at. éther.....} & = & 4\,C + 10\,H + \quad O \\ 1 \quad \text{aldehyde..} & = & 4\,C + \ \ 8\,H + 2\,O \\ \hline 1 \quad \text{acétal ....} & = & 8\,C + 18\,H + 3\,O \end{array}$$

ou bien :

$$\begin{array}{lcl} 2 \text{ at. aldehyde...} & = & 8\,C + 16\,H + 2\,O \\ 1 \quad \text{eau ....} & = & \qquad\quad 2\,H + \quad O \\ \hline & = & 8\,C + 18\,H + 3\,O \end{array}$$

Par quelques rectifications de l'acétal sur du chlorure de calcium, et en chauffant à feu nu après que le bain-marie n'a plus rien donné à la distillation, on a obtenu

une très petite quantité d'un liquide que l'on a é
ment soumis à l'analyse. On a obtenu de

		Eau.	Acide carbonique.
I.	0,3305 gr.	0,348	0,723
II.	0,4548	0,480	0,995

ou en 100 parties :

	I.	II.
Carbone.......	60,489	60,4939
Hydrogène.....	11,699	11,7265
Oxigène.......	27,811	27,7794

D'après ces analyses, il n'y a pas de formule que
puisse admettre avec plus de vraisemblance que la
cédente.

Ainsi, dans l'oxidation de l'alcool sous l'influenc
noir de platine, il n'y a point d'oxidation quelco
du carbone, point d'acide carbonique ni formique,
il se forme :

de l'acétal,
de l'aldehyde,
de l'acide acétique,
de l'éther acétique.

Résine d'aldehyde (Aldehydharz).

J'ai fait beaucoup de recherches sur ce produit
décomposition de l'aldehyde, sans qu'il m'ait été d
même d'approcher de quelque chose de certain s
mode de formation de cette matière ; je ne puis en
d'autre cause que l'altération qu'elle subit constam
dans tous les traitemens qu'on peut lui faire subir

en effet, toute sa manière de se comporter semble venir à l'appui de cette opinion.

J'ai déjà annoncé, qu'en chauffant de l'aldehyde aqueuse avec une dissolution de potasse, la liqueur devient trouble et jaunâtre, et au bout de quelques instans, il vient à la surface une matière molle, de couleur rouge-brune, que l'on peut tirer en fils comme de la résine ; on y remarque aussi une odeur spiritueuse, mais savonneuse et repoussante.

Cette matière se produit par l'action de la potasse sur l'alcool, et plus promptement au contact de l'air. C'est à elle que la dissolution alcoolique de potasse doit sa couleur rouge-brune. Elle se produit également et en peu de minutes, lorsqu'on expose à l'air un mélange d'une dissolution de potasse dans l'alcool et d'acétal, et c'est là un caractère très utile pour distinguer l'acétal de l'éther acétique et d'autres liquides éthérés, avec lesquels il a du reste une grande analogie. Tous les liquides qui contiennent de l'aldehyde, de l'éther nitrique, de l'éther muriatique pesant, etc., se colorent en rouge-brun lorsqu'on les chauffe avec de la potasse, et lorsqu'on les étend d'eau ou d'acide, ils laissent précipiter de la résine d'aldehyde en flocons bruns.

Qu'on prenne le distillat provenant du mélange d'esprit de vin, de manganèse et d'acide sulfurique, qu'on le chauffe jusqu'à le faire bouillir, et qu'on le mêle avec de l'eau, on aura un précipité abondant de résine d'aldehyde. Celui-ci, bouilli dans l'eau, se pelotte, devient brun-foncé presque noir, et dur en se refroidissant ; si on le broie, il donne une poudre d'un brun clair. Cette

poudre, lavée avec de l'eau, s'y dissout constamment avec une couleur brune-foncée.

Si l'on commence par la dessécher à la température ordinaire et ensuite à celle de l'eau bouillante, on y remarque toujours une odeur spiritueuse particulière, et il lui arrive quelquefois de s'enflammer spontanément à cette température et de présenter une incandescence continue.

Si on la chauffe à feu nu, elle brûle comme une résine et laisse un résidu de charbon brillant, qu'il est difficile d'incinérer. La combustion de cette matière avec de l'oxide de cuivre a donné :

Carbone..........	65,6782
Hydrogène........	7,0835
Oxigène..........	27,2382

Du reste, je dois avouer que cette analyse mérite à peine qu'on la fasse connaître, parce que j'ai tout lieu de supposer que la résine contenait de la potasse.

Si l'on précipite la résine de sa dissolution dans la potasse aqueuse ou alcoolique, au moyen de l'acide sulfurique faible, elle devient tout-à-fait insoluble au lavage, mais elle n'est plus entièrement soluble dans l'alcool et l'éther.

La résine précipitée par de l'acide sulfurique faible, a été mise en digestion avec de l'alcool; on a fait bouillir la dissolution brune en y ajoutant de l'eau, jusqu'à ce que tout l'alcool ait été chassé, et l'on a desséché la résine extrêmement pure, dans le vide à 100°. En la brûlant avec de l'oxide de cuivre, 0,3265 de matière ont

fourni 0,227 d'eau et 0,866 d'acide carbonique, ce qui donne en 100 parties :

Carbone..........	73,3405
Hydrogène........	7,7590
Oxigène..........	18,9005

La potasse qui a servi à la formation de la résine, est en partie combinée à une très petite quantité d'un acide organique, dont les sels, formés par les bases alcalines, deviennent bruns en les évaporant, et qui possèdent la propriété de réduire, à l'aide de la chaleur, sans effervescence, les sels de mercure et d'argent.

Acide aldehydique.

Dans ses expériences sur la lampe sans flamme, H. Davy a remarqué que lorsqu'on employait de l'esprit de vin et de l'éther, il se formait une substance d'une acidité pénétrante, qui affectait douloureusement les yeux; Faraday a fait quelques expériences à ce sujet, dont il a pu conclure l'existence d'un acide particulier. Daniell et Phillipps l'ont étudiée ensuite avec plus de détail.

Je vais dire quelques mots des particularités de cet acide, telles que les observations de ces chimistes nous les ont fait connaître.

L'acide lampique, tel que Daniell l'a obtenu en condensant le produit qui se forme par l'oxidation des vapeurs d'éther dans la lampe sans flamme, est incolore, d'une saveur piquante, sa vapeur affecte les organes de la respiration,

Si on le chauffe dans un appareil distillatoire, on obtient un liquide non acide, inflammable, dont l'odeur pénètre et suffoque ; Daniell a remarqué que ce n'était point de l'éther, vraisemblablement parce qu'on ne peut pas le mêler avec de l'eau. Il est bien probable que cette substance n'était pas autre chose que de l'aldehyde.

L'action de l'acide lampique sur les oxides de mercure et d'argent, et sur les sels de ces deux oxides métalliques, sert à le distinguer de tous les autres acides.

Lorsqu'on le mêle avec du nitrate d'argent il se produit un trouble dans la liqueur; en chauffant elle devient bleuâtre, et le verre se recouvre d'argent métallique. Cet acide se comporte de la même manière avec les dissolutions d'or et de platine; les tubes de verre se recouvrent d'une couche brillante d'or ou de platine.

L'oxide d'argent se dissout dans l'acide lampique; la dissolution se décompose par la chaleur en réduisant de l'argent.

Du nitrate de mercure chauffé avec de l'acide lampique est aussitôt décomposé ; on remarque comme une pluie de métal, et des globules brillans de mercure ne tardent pas à se rassembler au fond.

L'oxide rouge de mercure se dissout dans l'acide lampique; lorsqu'on chauffe il se change en un sel blanc en cristaux micacés; il se sépare en même temps d mercure. Le sel blanc est de l'acétate d'oxidule d mercure.

Neutralisé avec de la baryte, cet acide fournit un s qui se colore à l'évaporation; si l'on sépare l'acide ce sel au moyen de l'acide sulfurique, on le retrou avec ses mêmes propriétés réduisantes. Le sel de bary

est difficile à faire cristalliser ; il est déliquescent à l'air humide. Ses réactions sur les sels de mercure et d'argent sont les mêmes que celles de l'acide libre.

Lorsqu'on chauffe le sel formé par l'acide lampique et l'oxide de cuivre, le métal de ce dernier est précipité.

L'acide lampique est décomposé par l'acide sulfurique avec séparation de charbon.

Daniell regarde l'acide lampique comme de l'acide acétique combiné avec une matière étrangère qui a une grande puissance désoxidante.

Son poids atomique fourni par les sels de baryte et de soude a été trouvé égal à 640 et 624,7.

D'après ces expériences il est clair que :

1° L'acide lampique réduit les sels de mercure et d'argent sans effervescence ;

2° Qu'il se change dans cette réaction en acide acétique ;

3° Que son poids atomique est le même que celui de l'acide acétique, ou du moins s'en approche beaucoup.

Je pense donc pouvoir dire maintenant qu'il est vraisemblable, pour ne pas dire certain, que l'acide lampique est identique avec l'acide qui se forme dans la réaction de l'aldehyde sur l'oxide d'argent.

J'ai déjà dit que lorsqu'on chauffe de l'oxide d'argent avec de l'aldehyde aqueux, l'oxide se réduit, et il se forme un sel d'argent soluble qui n'est point de l'acétate d'argent, et qu'on ne peut évaporer sans que du métal ne se sépare. J'ai dit aussi que ce sel d'argent, mêlé avec de l'eau de baryte, est décomposé en abandonnant de l'oxide d'argent, et que, lorsqu'on chauffe

l'oxide d'argent avec le sel de baryte qui s'est produit, il se forme de l'acétate de baryte pur et pas d'autres produits. L'oxide d'argent se réduit complétement dans cette opération.

Le précipité blanc que l'on obtient en mêlant une dissolution concentrée d'ammonialdehyde avec du nitrate d'argent, et qui contient du nitrate d'ammoniaque neutre, de l'aldehyde et 2 atomes d'oxide d'argent, se décompose lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, en abandonnant de l'argent métallique. La dissolution n'a point de réaction acide, elle renferme du nitrate d'ammoniaque, et le même sel d'argent qui se forme lorsqu'on fait chauffer de l'aldehyde avec de l'oxide d'argent.

J'ai cherché à déduire de la quantité du métal réduit celle d'oxigène qui est absorbée par une certaine portion d'aldehyde.

0,434 de ce précipité d'argent chauffés avec de l'eau ont donné 0,093 d'argent métallique.

Mais cette même quantité de précipité contient 0,186 d'argent métallique, d'où il résulte que la moitié de l'oxide d'argent a été réduite, ou bien, qu'un atome d'oxigène a été absorbé.

De ces faits on peut conclure que l'aldehyde dans son action sur l'oxide d'argent prend 1 atome d'oxigène, et que le nouveau sel d'argent qui se forme est composé suivant la formule :

$$C^4 H^6 O^3 + Ag O.$$

L'acide, dans ce sel, différerait de l'acide acétique par deux atomes d'hydrogène, et son poids atomique

approcherait de beaucoup de celui de l'acide lampique. Celui de l'acide acétique est 643,194 ; celui du nouvel acide que j'appellerai aldehydique au lieu de lampique, parce qu'il se forme en faisant absorber 1 atome d'oxigène à l'aldehyde, est égal à 655,673.

Il est d'ailleurs possible, mais peu vraisemblable, que l'oxigène de l'oxide d'argent dont s'empare l'aldehyde, se porte sur deux atomes d'hydrogène de l'aldehyde et les convertisse en eau, et que le nouvel acide, si on le conçoit anhydre, soit composé suivant la formule :

$$C^4\, H^6\, O^2.$$

D'après cela, ce serait de l'aldehyde ($C^4\, H^8\, O^2$) moins deux atomes d'hydrogène, ou bien de l'acide acétique ($C^4\, H^6\, O^3$) moins un atome d'oxigène, c'est-à-dire un véritable acide acéteux. Autant l'existence d'un acide acéteux me semblerait remarquable, autant je me sens peu porté à la regarder comme vraisemblable. Dans tous les cas, il est tout-à-fait certain, que cet acide de nouvelle formation se change en acide acétique par l'absorption d'un nouvel atome d'oxigène. Son sel de baryte est égal à

	$C^4\, H^8\, O^3 + Ba\, O$
Chauff. avec 1 at. d'argent	$O + Ag$,
on obtient.	$C^4\, H^8\, O^4 + Ba\, O + Ag$, (acé-

tate de baryte, eau et argent métallique).

Suivant l'autre formule, on obtiendrait les mêmes produits :

	$C^4\, H^6\, O^2 + Ba\, O$
et	$O + Ag$

J'ai fait encore sur les sels de l'acide aldehydique d'autres expériences, assez superficielles il est vrai, qui ne me laissent aucun doute sur leur analogie parfaite avec ceux de l'acide lampique; mais les sels de ce dernier sont eux-mêmes trop imparfaitement connus pour que l'on pût se dispenser de les soumettre de nouveau à un examen comparatif.

Si l'acide lampique était formé suivant la formule $C^4\,H^6\,O^2$, l'analyse de ces sels aurait donné un nombre qui aurait dû au moins approcher du nombre (543,194) correspondant à celui que donnerait cette formule, en admettant même que l'acide lampique de Daniell contînt beaucoup d'acide acétique. Mais je suis sur le terrain des hypothèses sur lequel on ne se sent pas très à son aise; le défaut de faits meilleurs et plus décisifs sera mon excuse, et fera regarder les opinions que j'ai émises comme une simple introduction à des recherches ultérieures pour celui, quel qu'il soit, qui les achèvera.

En distillant du peroxide de manganèse et de l'acide sulfurique avec de l'amidon, du sucre, etc., on obtient, en même temps que de l'acide formique, une substance extrêmement piquante qui affecte douloureusement les yeux, qui, saturée par les alcalis, semble être la cause de la coloration brune que l'on observe en évaporant la liqueur, et celle de la formation d'acide sulfureux lorsqu'on décompose ce sel par l'acide sulfurique. Il faudrait chercher si ce n'est pas de l'acide aldehydique.

Considérations générales sur la formation de l'aldehyde et de l'acide acétique.

L'aldehyde se forme de l'alcool par la perte de quatre atomes d'hydrogène.

L'alcool étant regardé comme un hydrate de l'éther, on pourrait développer les composés suivans :

$C^4 H^6$ combinaison inconnue d'hydrogène et de carbone,
$C^4 H^6 O + H^2 O$ aldehyde ($C^4 H^8 O^2$),
$C^4 H^6 O^2 + H^2 O$ acide aldehydique ($C^4 H^8 O^3$),
$C^4 H^6 O^3 + H^2 O$ acide acétique hydraté ($C^4 H^8 O^4$).

D'après cette hypothèse, l'aldehyde serait un hydrate d'un oxide inconnu $C^4 H^6 O$; les acides aldehydique et acétique seraient les oxides supérieurs de cette combinaison.

D'après les analyses de M. Regnault, l'huile du gaz oléfiant est formée suivant la formule :

$$C^4 H^6 Cl^2 + Cl^2 H^2;$$

et ce corps serait le chlorure correspondant à l'hydrate du corps $C^4 H^6 O$, ou l'aldehyde.

On peut aussi interpréter comme il suit la formule précédente :

$C^4 H^8 + O$ premier degré d'oxidation du gaz oléfiant inconnu,
$C^4 H^8 + 2 O$ aldehyde,
$C^4 H^8 + 3 O$ acide aldehydique,
$C^4 H^8 + 4 O$ hydrate d'acide acétique.

D'après ces formules, l'aldehyde serait un oxide de la combinaison d'hydrogène et de carbone $C^4 H^3$, que M. Dumas admet comme le radical de l'éther et de l'alcool, et

1 vol. de gaz oléfiant se serait combiné avec
½ vol. d'oxigène pour former

1 vol. d'aldehyde.

Mais il suffit de se mettre sous les yeux avec quelque attention la formation de l'aldehyde, pour y voir l'impossibilité de la présence du gaz oléfiant tout formé.

D'après la théorie de M. Dumas, l'alcool est représenté par $C^4 H^3 + H^4 O^2$.

Il faudrait admettre, ou bien que l'hydrogène aurait été enlevé aux deux atomes d'eau, c'est-à-dire qu'ils auraient été oxidés, ce qui est une absurdité, ou bien que l'alcool cède entièrement son eau, puisque son radical hypothétique prend deux atomes d'oxigène, ce qui reviendrait au même. Tout cela n'est que des hypothèses auxquelles, dans le moment actuel, on ne peut donner la moindre importance. Le temps n'est pas éloigné, j'espère où l'on abandonnera l'idée de radicaux organiques constans.

Il n'est pas sans intérêt de savoir si dans l'acétification la formation de l'aldehyde précède toujours celle de l'acide acétique; on ne peut pas facilement se représenter une autre marche, bien que la volatilité de l'aldehyd semble s'opposer à cette opinion; mais il est vrai qu'un mélange de 1 d'aldehyde et de 3 d'eau ne bout qu'à 37° et que l'on sait que l'acétification est à son plus haut

:tivité entre 30 et 35° ; je crois même, et beau-
'abricans de vinaigre seront de mon avis, que
ıcoup de cas, il ne se forme que de l'aldehyde
vinaigre ; et c'est certainement là la cause de
ıde que présente toujours le rendement dans les
nouvellement établies. On entend journelle-
fabricans se plaindre que dans beaucoup de
vinaigre, bien qu'on observe toutes les con-
ɔuluces, l'alcool disparaît d'une manière inex-
sans donner, bien s'en faut, l'équivalent
:étique.

:ude plus approfondie des circonstances qui in-
r la transformation de l'aldehyde en acide acé-
ıra bientôt fait disparaître toutes les incerti-
et égard.

(*Liebig's Ann. der Pharmacie*; tome XIV, 2e cahier.)

---

yse chimique de la Racine de Pyrèthre.

Par C. J. Koene, a Lierre.

long-temps que les propriétés médicinales assez
ment connues de la racine de pyrèthre m'avaient
soumettre cette substance à un examen chimi-
j'avais terminé mes recherches lorsque j'appris
: MM. Gautier et Parisel (1). Toutefois, leurs

---

(1) *...rn. de Pharm.*, 1818, page 49, et 1834, page 251.

résultats sont si différens des miens que j'ai cru (publier ceux-ci et donner en même temps quelques vations qui ont échappé à ces Messieurs, sans entre le détail de mes recherches.

Les véhicules auxquels la racine a été soumise l'éther, l'alcool, l'eau froide et bouillante. J'ai tro composition suivante.

1° Une substance brune très âcre, d'une apparence résineuse, insoluble dans une solution de potasse caustique....................
2° Une huile fixe d'un brun foncé, âcre et soluble dans la potasse....................
3° Une huile jaune, âcre, également soluble dans la potasse....................
4° Du tannin, des traces....................
5° Une substance gommeuse....................
6° de l'inuline....................
7° Sulfate, hydrochlorate et carbonate de potasse, phosphate et carbonate de chaux, alumine, silice, oxides de fer et de manganèse..
8° Du ligneux....................
9° Perte....................

I

Le principe actif de la racine de pyrèthre est d(composé de trois substances. Il est soluble dans l sulfurique, dans l'éther acétique et dans l'alcool le sépare en partie de la solution alcoolique et la li reste trouble. Il est tout-à-fait insoluble dans l'ea acides hydrochlorique et nitrique n'ont pas d'actio sible sur lui; l'acide sulfurique concentré le dis

ruit le principe âcre; si l'on ajoute de l'eau à la disso-
ion, il s'en sépare des flocons et il se développe une
eur fétide; si on la chauffe, il s'en dégage de l'acide
fureux, la dissolution devient noire et le principe ac-
est décomposé en totalité. La potasse caustique liquide
sout en partie le principe actif et laisse pour résidu
e substance âcre, insoluble, sur laquelle nous revien-
ons. La dissolution potassique est soluble en toutes
portions dans l'eau, elle a une saveur âcre; les acides
arent l'huile, qui gagne le fond de l'eau sans éprou-
aucune altération.

La substance insoluble dans la potasse se distingue par
propriétés suivantes :

Elle a une âcreté insupportable, elle ne se dissout pas
ns l'alcool faible, l'alcool à 24° la dissout, et la solution
vient laiteuse lorsqu'on ajoute de l'eau. L'acide nitri-
e à une chaleur modérée la rend plus gluante. L'a-
e sulfurique concentré agit sur cette substance de la
me manière que sur la précédente, mais la solution
xhale pas cette odeur fétide lorsqu'on ajoute de l'eau.
fin, chauffée dans un tube de verre, elle dégage des
peurs, qui sont sans action sur le papier de tournesol
ouillé.

L'huile fixe soluble dans la potasse est encore âcre,
is à un moindre degré que la précédente; elle se dis-
ut plus facilement dans l'alcool, quoiqu'elle soit inso-
ble dans l'eau. Les acides hydrochlorique et nitrique
ont pas d'action; l'acide sulfurique concentré la dis-
ut et il s'exhale une odeur fétide par l'addition de l'eau.
alcinée dans un tube de verre, elle donne des produits
nmoniacaux.

Après que j'eus constaté ces diverses propriétés, il m restait 0,80 grains de cette huile. J'essayai de la dissou dre dans l'huile de térébenthine et dans d'autres huile essentielles; mais elle ne se dissolvait qu'imparfaitemen dans l'huile de térébenthine, et il restait encore à pe près 0,63 grains indissous. La quantité de l'huile jaun dissoute était si petite que je n'ai pu en constater tout les propriétés. Elle a également une saveur âcre, ell est soluble dans l'éther, l'alcool et la potasse, insolubl dans l'eau.

Ces résultats m'ont paru assez satisfaisans pour m permettre de conclure, que le principe actif de cette ra cine n'est pas, comme l'annonce M. Parisel, une subs tance immédiate simple, à laquelle il a donné le nom d pyréthrine; c'est une substance complexe.

Les autres principes constituans que je n'ai pas trou vés dans les mêmes proportions que les auteurs cité sont :

1° *Gomme.* En brûlant une certaine quantité gomme, j'ai obtenu pour la totalité 0,4 gr. d'u cendre composée de sulfate, de carbonate et d'hydr chlorate de potasse. Mais les carbonates de potasse et chaux qui se trouvent dans la cendre du ligneux, existe ils réellement dans la racine, ou n'est-il pas possil qu'ils proviennent de la décomposition de malates? petite quantité que j'avais à ma disposition, ne m'a p permis de m'en assurer.

2° *Inuline.* J'ai évalué la perte que la racine chée avait subie après l'avoir épuisée par l'éther, l' cool et l'eau distillée à froid. Il me semblait que tait dans ce cas un moyen plus sûr pour détermine

ɛ d'une substance dont les propriétés ne sont
ırfaitement connues. Ne serait-il pas possible
eût subi une altération pendant l'ébullition et que
e fût devenue par suite plus soluble dans l'eau ?
d'autant plus porté à le croire que, lorsque la ra-
ıit été épuisée par l'eau froide, elle cédait à l'eau
nte une matière colorante fauve soluble. L'inu-
solution dans l'eau donne la même couleur. Je
voir attribuer à cette circonstance la grande diffé-
ntre les résultats de MM. Gautier, Parisel et les
et je me propose d'examiner plus tard toutes ses
tés, quand mes occupations le permettront.
ıtière colorante. Je ne l'ai pas trouvée, car le prin-
lorant jaune de la petite quantité d'huile l'ac-
ne toujours, et je suis persuadé que c'est la couleur
le de cette huile ; et quant à la gomme, à la vé-
ɛ a une couleur noirâtre, mais cette substance ob-
'une semblable manière n'est jamais sans couleur,
leurs elle ne peut contenir 12 à 14 parties de ma-
lorante, car elle ne forme en tout que 9,40 par-

ıations sur la Préparation de la Créosote ;

PAR C. J. KOENE, A LIEBERG

de temps après la belle découverte par M. Rein-
ɔh, j'essayai de préparer cette substance selon la
e qu'il a prescrite. On sait qu'elle est longue, dis-

pendieuse et qu'elle exige beaucoup de patience. Je l'entrepris avec le goudron du bois de pin, et lorsque j'étais parvenu à cette partie de l'opération d'échauffer l'huile pesante avec une solution de potasse, je n'obtins qu'une si petite quantité d'huile pesante soluble dans cet alcali, qu'il ne valait pas la peine de la purifier. Une nouvelle méthode publiée par le savant chimiste A. Buchner de Munich m'engagea à tenter encore avec le même goudron la préparation de ce corps nouveau. L'huile pesante obtenue fut agitée avec de l'acide sulfurique concentré mêlé avec son volume d'eau, elle fut ensuite rectifiée, et légèrement chauffée avec une dissolution de potasse caustique. Après que la liqueur fut refroidie, j'en séparai l'huile qui surnageait, et je saturai la potasse par un léger excès d'acide sulfurique. Après cette série d'opérations, la quantité de créosote dissoute ne se montait pas à deux gros pour six litres de goudron.

Je communiquai à un de mes collègues ma mauvaise réussite, et il m'apprit que deux chimistes avaient obtenu la créosote en grande quantité du même goudron sur lequel j'avais échoué deux fois. Je m'en procurai un échantillon pour la comparer avec ma créosote et je trouvai qu'il était formé presque tout entier d'huile pesante rectifiée deux ou trois fois, et qu'il ne contenait que des traces de créosote. Quelques essais que j'ai faits sur cette prétendue créosote me l'ont fait reconnaître pour une huile pesante particulière, et je lui trouvai les propriétés suivantes, après l'avoir débarrassée de la créosote au moyen d'une solution potassique, et de l'eupione, par quatre rectifications successives.

Elle a une couleur jaune, avec un reflet bleuâtre, q

devient brunâtre par l'exposition à la lumière. Elle a la consistance de l'huile d'amandes, elle est sans odeur, sa saveur est fade, sa pesanteur spécifique de 1,009. Elle ne se dissout pas aussi facilement dans l'alcool que la créosote; la solution alcoolique devient plus laiteuse par l'addition de l'eau. L'acide hydrochlorique ne l'altère point, l'acide nitrique la colore en jaune plus intense; l'acide sulfurique concentré la colore à froid en noir brunâtre, sans décomposition totale, mais il la décompose lorsqu'on chauffe le mélange. La décomposition a lieu avec dégagement d'acide sulfureux et laisse un charbon luisant. Enfin cette huile se dissout très facilement dans la créosote, avec laquelle on pourrait aisément falsifier la dernière. On reconnaîtrait la fraude en traitant la créosote par l'acide acétique concentré ou par une solution de potasse caustique qui dissolvent la créosote tandis que l'huile reste insoluble.

Quant à la préparation de la créosote elle-même, elle me réussit parfaitement lorsque je l'entrepris pour la troisième fois; mais cette fois, au lieu du goudron de bois de pin, je me suis servi de goudron de houille. J'en ai obtenu une créosote avec toutes les propriétés qui lui sont connues, seulement l'odeur m'en paraît plus ressembler à celle du castoreum qu'à de l'odeur de viande fumée. Voici la manière dont je procède :

Je distille le goudron de houille dans une cornue munie d'une longue alonge à large ouverture, sous laquelle je place une capsule.

L'huile qui distille d'abord est très volatile et surnage l'eau; mais peu de temps après, si on enlève de temps en temps les produits de la distillation, on obtient une huile

qui gagne le fond de l'eau. Je remplace alors la capi par une autre, et je distille en élevant la températu jusqu'à ce que la naphtaline se condense dans le co la cornue.

L'huile pesante qu'on obtient pendant la distilla se condense non seulement dans la capsule, mais a dans l'alonge, parce que la naphtaline et l'huile pes qui distillent en même temps, se dissolvent mutue ment à chaud, et forment une substance d'une appare butyreuse. Il suffit de chauffer légèrement l'alonge p que la masse condensée coule dans la capsule.

On place le produit dans un lieu froid pendant la n et on le soumet ensuite à la presse. La naphtaline primée contient encore de l'huile qu'on obtient e chauffant avec son poids de vinaigre de bois jusqu' qu'elle entre en fusion. On laisse refroidir, on compr la naphtaline cristallisée et l'on sature l'acide qui cont la créosote en dissolution, par le sous-carbonate de tasse.

Les huiles pesantes obtenues sont réunies et agi pendant un quart d'heure avec une demi-once d'a phosphorique pour vingt onces d'huiles (1). On agite suite le mélange avec son volume d'eau, on en sé l'eau et on rectifie à une chaleur graduée, ayant soi

(1) M. Buchner emploie l'acide sulfurique. Je préfère, M. Reichenbach, l'acide phosphorique, parce que l'huile ab une certaine quantité d'acide qu'on ne saurait enlever par des la à l'eau, et il arrive de là que l'acide sulfurique et l'huile se dé posent mutuellement pendant la rectification, et qu'il se forn l'acide sulfureux, et à la fin de la rectification, un sulfidehydri qui absorbé par l'huile lui donne une odeur désagréable. Le

séparer l'huile qui surnage l'eau au premier instant de la rectification.

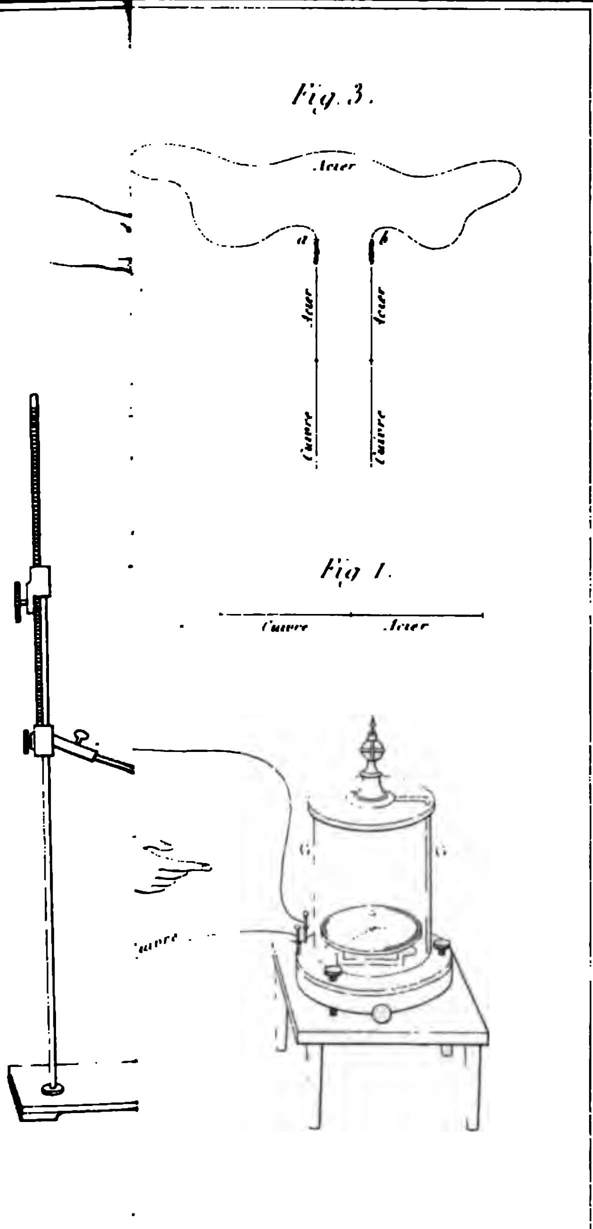
On dissout l'huile rectifiée dans son volume d'une dissolution chaude de potasse caustique de 1,120, on remue pendant une demi-heure et on laisse refroidir. On en sépare l'huile qui surnage et on la traite encore de la même manière par le quart de la solution potassique employée.

On réunit les solutions de potasse, on y ajoute un léger excès d'acide phosphorique étendu, et l'on sépare la créosote libre qui vient nager à la surface. On rectifie de nouveau, on sépare le premier produit qui n'est que de l'eau et on obtient alors la créosote déjà tout-à-fait pure. On la conserve dans de petits flacons, recouverts de papier noir. J'ai obtenu par ce procédé dix gros de créosote par litre de goudron.

---

inconvénient se présente à un plus haut degré quand on sature la solution potassique de créozote par l'acide sulfurique en excès. Non seulement on est obligé de rectifier au moins une fois de plus la créosote qui est colorée en jaune; mais je me suis assuré qu'elle se colore plus promptement lorsque la préparation est achevée.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	9 HEURES DU MATIN. Therm. extér.	9 HEURES DU MATIN. Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	MIDI. Therm. extér.	MIDI. Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	3 HEURES DU SOIR. Therm. extér.	3 HEURES DU SOIR. Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	9 HEURES DU SOIR. Therm. extér.	9 HEURES DU SOIR. Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	THERMOMÈTRE. minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	758,15	+19,9		757,47	+22,3		756,70	+23,2		757,06	+19,6		+23,2	+ 9,8	Serein.	E. S. E.
2	757,73	+23,8		757,68	+24,0		757,64	+26,4		757,90	+21,8		+27,6	+11,0	Pluie.	S.
3	757,68	+22,2		757,50	+24,4		757,95	+25,2		759,26	+18,4		+26,6	+11,0	Nuages clairs.	N. O.
4	759,78	+19,4		758,84	+23,0		757,65	+24,4		756,50	+20,2		+25,4	+12,0	Quelques éclaircies.	N. E.
5	753,38	+24,2		753,70	+26,4		753, 4	+26,6		754,92	+18,6		+28,0	+13,0	Nuageux.	S. O.
6	758,50	+19,6		758,80	+23,1		758,87	+23,0		760,57	+19,4		+25,4	+15,2	Nuageux.	O.
7	761,15	+18,2		761,50	+21,6		760,05	+22,8		759,93	+19,4		+24,5	+12,0	Beau.	N. O. très faib.
8	758,45	+22,6		758,63	+23,8		758,60	+23,6		759,90	+17,6		+25,4	+12,2	Pet. nuages à l'horizon.	S. O.
9	758,42	+22,6		756,60	+26,4		754,93	+27,4		752,97	+20,6		+28,5	+12,8	Nuageux.	S.
10	754,54	+19,2		754,56	+22,1		755,20	+19,4		756,94	+16,2		+24,0	+15,6	Quelques éclaircies.	O.
11	760,28	+17,4		760,35	+18,9		760,28	+20,6		759,80	+17,6		+21,8	+10,0	Nuageux.	O.
12	758,40	+22,2		757,13	+24,4		755,73	+25,4		756,26	+19,0		+26,0	+10,0	Légères vapeurs.	S. E.
13	755,93	+16,0		755,57	+20,6		755,90	+21,0		757,88	+16,2		+21,7	+12,5	Quelques éclaircies.	O.
14	759,11	+17,0		758,56	+21,8		758,37	+20,8		758,13	+17,0		+22,0	+10,0	Très nuageux.	O.
15	755,83	+21,0		754,80	+23,8		753,22	+25,6		753,25	+20,4		+27,0	+10,5	Nuageux.	S. O.
16	754,64	+26,5		754,55	+28,8		754,45	+29,4		755,57	+23,4		+31,0	+12,0	Nuageux.	S.
17	757,82	+21,8		757,33	+26,2		756,60	+29,4		757,42	+23,0		+31,8	+15,3	Légers nuages.	N. O.
18	756,48	+18,9		756,65	+20,2		756,27	+24,6		756,53	+21,8		+24,7	+17,0	Pluie fine.	N. O.
19	759,27	+19,3		759,74	+22,2		759,38	+24,0		760,43	+22,8		+25,0	+15,5	Nuageux.	N. O.
20	761,00	+19,4		760,72	+23,6		759,50	+26,2		759,58	+21,2		+26,8	+12,4	Beau.	N. O.
21	758,17	+23,6		757,12	+29,0		756,07	+31,0		756,38	+26,6		+32,8	+15,2	Beau.	E. N. E.
22	757,80	+27,5		757,76	+31,0		757,37	+32,0		758,46	+27,0		+33,5	+20,0	Petits nuages.	E.
23	759,48	+26,4		758,73	+31,0		758,17	+31,6		758,90	+27,3		+34,0	+20,5	Quelques nuages.	E. N. E.
24	759,80	+25,2		757,94	+30,0		757,30	+31,0		757,40	+26,0		+33,0	+20,5	Légers nuages.	N. E.
25	757,07	+25,1		756,53	+29,6		756,25	+29,8		756,87	+23,8		+31,5	+19,4	Légers nuages.	E.
26	756,75	+22,6		755,87	+26,6		754,90	+23,4		754,90	+23,6		+31,4	+17,0	Beau.	E. fort.
27	756,60	+26,0		756,50	+29,8		756,09	+30,8		757,35	+19,6		+32,5	+17,5	Légers nuages.	S. E.
28	757,85	+23,0		757,23	+26,4		756,57	+26,0		758,10	+19,0		+27,5	+16,8	Nuageux.	N.
29	759,70	+21,6		759,70	+25,0		759,28	+26,7		759,71	+23,4		+28,0	+18,0	Beau.	N. E.
30	760,04	+24,4		759,23	+26,2		758,18	+27,4		757,35	+24,4		+28,8	+16,6	Beau.	N. E.
31	756,62	+23,8		755,87	+27,4		755,16	+28,8		755,67	+23,6		+30,5	+17,0	Nuageux.	N.
1	757,76	+21,2		757,53	+23,7		757,09	+24,2		757,60	+19,1		+25,9	+12,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	757,88	+20,0		757,54	+23,1		756,97	+24,7		757,49	+20,2		+25,8	+12,5	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,220
3	758,17	+24,5		757,80	+28,4		756,84	+29,4		757,37	+24,0		+31,2	+18,0	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 2,130
	757,94	+21,9		757,62	+25,1		756,96	+26,2		757,48	+21,2		+27,7	+14,4	Moyennes du mois, + 21,1	



Gravé par LeBlanc.

Sur la Mise en Couleur des Bijoux d'or;

PAR M. P. BERTHIER.

Mettre les bijoux en couleur c'est en rehausser le titre à la surface, afin de leur donner les diverses nuances ou *couleurs* que le consommateur désire. Pour cela on les soumet à l'action d'agens chimiques convenables, après qu'ils ont été complétement façonnés. Ces agens ont pour effet d'enlever une partie du cuivre et de l'argent que renferme l'alliage, en ne dissolvant relativement que peu d'or, de telle sorte que celui-ci se trouve accumulé dans toutes les parties apparentes, et en proportion plus ou moins grande, à volonté, selon que l'on fait durer le traitement chimique plus ou moins longtemps.

Les fabricans possèdent un grand nombre de recettes pour faire l'opération de la mise en couleur; mais actuellement la suivante est la plus généralement suivie. On mélange ensemble 2 parties de nitre, 1 partie de sel marin et 1 partie d'alun de Rome; on prend une quantité de ce mélange équivalant à environ trois fois le poids des bijoux que l'on a à traiter, on en fait une dissolution très concentrée dans de l'eau bouillante; on plonge les bijoux dans cette dissolution, qu'on nomme *la sauce*, et on les y laisse, toujours à la chaleur de l'ébullition, pendant un laps de temps qui varie de 15 à 25 minutes, selon la nuance qu'on veut leur faire prendre : on les retire, on les lave dans de l'eau claire, et l'opération est terminée. Ils sont alors mats, mais

parfaitement nets, et si l'on veut leur donner de l'écl
suffit de les brunir. Leur poids diminue terme m
de $\frac{1}{16}$.

La sauce enlève aux bijoux du cuivre, de l'arge
une certaine quantité d'or; on la conserve pour en
traire ces métaux. Quand elle a servi elle prend le
d'*eau de couleur*. On abandonne ces eaux à elles-mê
jusqu'à ce qu'elles soient devenues limpides, et o
cueille séparément un dépôt blanc qui s'y forme, et
l'on désigne sous le nom de *dépôt des eaux de coul*
et la liqueur surnageante, que l'on appelle *eaux cla*
On ajoute du sulfate de fer aux eaux claires et l'
plonge des barreaux de fer; il s'y produit un préc
qui contient de l'or, et que l'on nomme *boues noir*

On ne sépare les eaux claires du dépôt que par
ple décantation; aussi ce dépôt contient-il une gr
proportion de sels solubles. On a trouvé dans un éc
tillon :

Eau de mouillage	0,108
Sels solubles........	0,488
Matières insolubles...	0,398
	0,994

La partie insoluble contenait :

Sous-alun	0,718
Protochlorure de cuivre ...	0,050
Chlorure d'argent	0,085
Oxide de fer mélangé......	0,140
Or métallique	0,00776
	1,00076



L'or y était mélangé en très petites particules ayant l'éclat métallique.

Les boues noires sont aussi fort imprégnées de sels. On y a trouvé :

Eau de mouillage	0,131
Sels solubles	0,445
Matières insolubles...	0,418
	0,994

et les matières insolubles se composaient de

Oxide de fer........	0,6400
Oxide de cuivre.....	0,2600
Or métallique	0,0508
Argent métallique...	0,0112
	0,9620

Le cuivre d'abord précipité à l'état métallique par le fer s'était ensuite réoxidé en totalité spontanément. Ces matières essayées avec 20 parties de litharge et 0,03 de charbon fondent très bien et donnent un culot de plomb qui par coupellation laisse 0,060 d'argent aurifère. En refondant les scories avec 20 parties de litharge et 0,2 de charbon, on obtient un culot qui laisse encore à la coupellation 0, 002 d'or argentifère.

Les essayeurs fondent les boues noires avec un mélange de potasse perlasse et de borax pour en extraire l'or et l'argent.

Je me suis procuré une *eau de couleur* qui avait servi à traiter des bijoux, mais dont on n'avait rien séparé et qu'on s'était contenté de mêler avec l'eau pure employée

pour laver les bijoux. J'ai d'abord décanté la liqueur e ensuite j'ai lavé complétement le dépôt, ce qui a été lon et a exigé beaucoup d'eau. La liqueur décantée, réuni aux eaux de lavage, a été concentrée et mise à cristallise par refroidissement; l'eau mère a été rapprochée et mis encore à cristalliser, puis on a lavé les sels avec de l'a cool faible et on a évaporé les dernières eaux mères, qu étaient d'un jaune verdâtre, ainsi que les liqueurs al cooliques; le résidu salin a pesé 4^{gr} $\frac{1}{2}$. On l'a fondu avec 10^{gr} de flux noir et 5^{gr} de borax, et il a produit un petit bouton d'or pesant 0^{g},20 et qui était allié de 0^{g},03 de cuivre et d'une trace d'argent. La masse saline lavée à l'alcool était parfaitement blanche et ne contenait pas de traces de substances métalliques.

Les matières insolubles bien lavées étaient visqueuses et blanches, mais elles étaient mélangées de quelques débris de charbon et de grains de sable.

Chauffées avec 5 parties de litharge et 1,50 de char bon, elles se sont très bien fondues et ont donné 0,25 de plomb qui ont laissé à la coupellation 0,0824 d'un al liage d'or et d'argent de couleur blanche. En les traitan par l'acide muriatique, il reste un résidu qui pèse 0,14 et duquel le carbonate d'ammoniaque enlève 0,070 d chlorure d'argent; la partie non dissoute, réduite à 0,076 donne à l'essai 0,040 d'or contenant 0,003 d'argent.

Par une forte calcination ces matières perdent 0,4 de leur poids et restent pulvérulentes : cette perte re présente l'eau, l'acide sulfurique combiné avec l'alu mine, le charbon et environ 0,01 de chlorure d'argen En faisant digérer le résidu avec de l'eau bouillante, o

en sépare 0,09 de sulfate de potasse. L'analyse complète donne :

Sulfate de potasse.........	0,090	sous-alun.
Acide sulfurique.........	0,170	
Alumine...............	0,335	
Or....................	0,037	
Chlorure d'argent........	0,070	
Oxichlorure de cuivre, sable	0,076	
Eau et charbon..........	0,222	
	1,000	

D'après cela le sous-sulfate d'alumine, qui dans ces matières est combiné avec le sulfate de potasse pour constituer le sous-alun, est composé de

Alumine.............	0,6635 —	100
Acide sulfurique......	0,3365 —	50,7

Or le sous-sulfate $\dddot{A}^3 \dddot{S}^2$ contiendrait :

Alumine..............	0,658 —	100
Acide sulfurique.......	0,342 —	52

C'est donc bien évidemment ce sel qui se trouve dans le sous-alun. Les 0,090 de sulfate de potasse avec lesquels il est combiné contiennent 0,0405 d'acide sulfurique, ou bien le quart de ce qu'en renferme le sous-sulfate d'alumine ; le sous-alun doit donc avoir une composition représentée par la formule $2\dddot{A}^3 \dddot{S}^2 + \dot{K}\dddot{S}$. Quant à l'eau, il est probable qu'il y en a 12 atomes.

Lorsqu'on fait digérer avec de l'ammoniaque caustique les matières insolubles desséchées, le chlorure d'ar-

gent se dissout et le sous-alun est décomposé pour la plus grande partie ; en évaporant, le chlorure d'argent se dépose, puis quand la dissolution se trouve rapprochée jusqu'à un certain point, il s'y forme par refroidissement des cristaux octaédriques d'alun ordinaire. Ce résultat provient évidemment de ce que l'alumine se dissout en quantité notable dans l'ammoniaque caustique.

La composition du dépôt des eaux de couleur fait voir que dans l'action que le mélange des sels exerce sur l'alliage plongé dans la *sauce* bouillante, l'alun est décomposé et qu'il abandonne du sulfate de potasse et une grande partie de son acide sulfurique pour se transformer en un sous-sel double insoluble très basique. L'acide sulfurique que perd l'alun lui est enlevé par la potasse du nitre et par le sodium du sel marin, amené à l'état de soude par l'acide nitrique mis en liberté ; il se dégage du gaz nitreux et du chlore qui se comportent à l'égard des métaux comme le ferait de l'eau régale, c'est-à-dire qu'ils les transforment en chlorures. Deux causes concourent simultanément à la production de cet effet, savoir la tendance qu'a l'alun à se changer en sous-sel, et la tendance qu'ont les nitrates à oxider la base des chlorures, en se décomposant eux-mêmes. Chacune de ces causes, agissant isolément, serait incapable de produire aucun résultat : en effet l'alun n'est pas décomposé lorsqu'on fait bouillir ses dissolutions concentrées, soit avec du nitre, soit avec du sel marin ; et l'on peut tenir en pleine fusion dans un creuset d'argent un mélange de nitre et de sel marin, sans qu'il y ait le plus léger dégagement de gaz ; mais si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition une dissolution d'un mélange de nitre, de sel mar

et d'alun, au moment où la liqueur se trouve concentrée presque au point de cristalliser, il s'en dégage du gaz nitreux et du chlore, et il s'y fait un dépôt blanc que l'eau ne peut plus redissoudre et qui n'est autre chose qu'un sous-sel double aluminique. On voit d'après cela que la présence des métaux n'est pas une circonstance indispensable pour que les trois sels se décomposent réciproquement; mais néanmoins il est certain qu'ils accélèrent cette décomposition, à raison de la grande affinité qu'ils ont pour le chlore.

Si dans l'opération de la mise en couleur il ne s'agissait que d'attaquer partiellement l'alliage de manière à enrichir celui-ci en or, on pourrait se servir tout simplement d'eau régale suffisamment affaiblie; mais il faut encore que l'objet sorte parfaitement net de la sauce, sans qu'il soit nécessaire de le frotter, afin de pouvoir lui laisser l'aspect mat si on le désire; or l'eau régale le couvrirait d'une pellicule de chlorure d'argent qu'on ne pourrait en détacher sans l'endommager : le sel marin que l'on emploie a pour effet de dissoudre cette croûte; mais comme il faut pour cela qu'il soit à l'état de dissolution concentrée et bouillante, il serait probablement difficile de maîtriser l'action de l'eau régale quelque faible qu'elle fût. De l'acide sulfurique ajouté à un mélange de nitre et de sel marin serait certainement propre à donner la couleur aux alliages d'or sans les ternir et sans les couvrir de chlorure d'argent; mais son action serait prompte et vive, et il est probable que si l'on ne s'en sert pas, c'est qu'il faudrait prendre des soins trop minutieux pour obtenir tel ou tel ton de couleur à volonté; et pour éviter que le déchet ne dépasse pas le taux minimum au-

quel il peut être réduit. On a obvié à tous ces inconvéniens au moyen du mélange salin dont les bijoutiers font usage: et il est digne de remarque que l'on soit parvenu par simple tâtonnement à découvrir une combinaison complexe qui soit si bien entendue et qui remplisse aussi bien son objet.

Pour bien se rendre compte de la manière d'agir des eaux de couleur, il est nécessaire d'examiner comment elles se comportent avec chacun des trois métaux qui entrent dans les alliages que l'on façonne en bijoux, pris isolément. Voici ce que j'ai constaté :

L'eau de couleur concentrée dissout isément l'or à la chaleur de l'ébullition, le métal reste dans la liqueur à l'état de chlorure et il se fait un dépôt de sous-alun.

L'argent est attaqué plus fortement encore et converti en chlorure; et si la proportion du sel marin est suffisante, ce chlorure se dissout comme l'or; mais par le refroidissement il s'en sépare une partie, et si l'on étend la liqueur de beaucoup d'eau, le reste se précipite et la dissolution n'en retient plus que des traces insignifiantes.

Le cuivre métallique plongé dans l'eau de couleur bouillante, perd promptement son éclat, devient d'un rouge mat, et il s'en dissout une grande quantité sans qu'il se dépose autre chose que du sous-alun. La liqueur est brunâtre, tout le cuivre qu'elle tient en dissolution s'y trouve à l'état de protochlorure; elle ne se trouble ni par refroidissement ni par addition d'eau; mais lorsqu'on la laisse exposée à l'air, elle verdit promptement, il s'y forme un dépôt vert d'oxichlorure de cuivre, et au bout de peu de temps la portion du métal qui y reste s'y trouve en totalité à l'état de deutochlorure.

On conçoit très bien maintenant de quelle manière l'eau de couleur agit sur l'alliage des bijoux ; elle attaque les trois métaux dont se compose cet alliage, mais inégalement, et elle dissout proportionnellement une quantité beaucoup plus grande de cuivre et d'argent qu'elle ne dissout d'or dont les affinités sont très faibles; il est même probable que la portion de ce métal que l'on trouve dans la sauce, après la mise en couleur, provient des aspérités aiguës et des arêtes tranchantes, qui, à cause de leur forme, se trouvent attaquées profondément ou même enlevées complétement. Mais ce qui fait le principal mérite de ce mélange salin, c'est précisément sa faiblesse comme agent chimique. En effet, pour qu'il puisse attaquer les métaux, il faut qu'il soit en dissolution concentrée, et encore ces dissolutions sont-elles sans effet à froid et n'agissent-elles que lentement et peu vivement, même à la chaleur de l'ébullition. A raison de ces propriétés on peut donc, à l'aide du mélange des trois sels, attaquer les alliages plus ou moins profondément, sans courir la chance de dépasser le terme voulu et d'éprouver de trop grands déchets : et en même temps on parvient très aisément et à volonté, à produire telle ou telle nuance de couleur, en réglant convenablement la durée de l'opération. Toute action corrosive cesse aussitôt qu'on retire les bijoux de la sauce, ou dès que celle-ci est refroidie de quelques degrés au dessous de la température d'ébullition.

Quand on abandonne l'eau de couleur à elle-même après qu'on en a retiré les bijoux, qu'on décante la liqueur qui surnage le dépôt, et qu'on lave ce dépôt une ou deux fois avec une petite quantité d'eau pure, on a des

eaux claires qui renferment à peu près tout l'or et qui contiennent en outre beaucoup de cuivre et une quantité très notable de chlorure d'argent ; mais la plus grande partie de celui-ci, s'étant séparée de la dissolution pendant le refroidissement ou par l'effet de l'addition de l'eau, se retrouve dans le dépôt de sous-alun. Si avant d'opérer la décantation, on ajoutait de suite beaucoup d'eau à la sauce, il ne resterait que des traces d'argent dans les eaux claires ; et au contraire, si le lavage du dépôt était mieux fait que cela n'arrive ordinairement, elles renfermeraient à peu près la totalité de l'or. Mais pour que ce métal reste tout entier dans la dissolution il est indispensable d'éviter avec le plus grand soin le contact ou le mélange des matières organiques qui le réduisent et le précipitent avec une grande facilité.

Le traitement des eaux de couleur des bijoutiers pour en extraire l'or et l'argent, tel qu'on le pratique généralement, est évidemment très mal entendu : car il est compliqué et il ne donne pour résultat que de l'or allié d'argent et de l'ragent allié d'or, tandis que sous le rapport de l'économie il est essentiel d'obtenir ces deux métaux aussi complétement isolés l'un de l'autre qu'il est possible. Le meilleur mode de traitement consisterait à étendre immédiatement d'une quantité d'eau, bien limpide, suffisante pour qu'il ne reste pas sensiblement de chlorure d'argent dans la liqueur ; puis à y ajouter de l'acide sulfurique ou de l'acide muriatique pour redissoudre le sous-alun et le chlorure de cuivre, et en telle proportion, que la liqueur restât très sensiblement acide ; à bien laver le résidu qui ne se composerait plus que de chlorure d'argent mêlé de sable ; à réduire ce résidu en le fondant

soit avec du carbonate de soude, soit avec de la chaux etc., et enfin à précipiter l'or tenu en dissolution dans les *eaux claires* au moyen du sulfate de fer, ou au moyen de l'acide oxalique ou des oxalates alcalins que l'on trouve actuellement à très bas prix dans le commerce; mais dans tous les cas il faut éviter de se servir de fer métallique qui précipite le cuivre en même temps que l'or.

L'alun n'est pas la seule substance qui puisse déterminer la décomposition réciproque du nitre et du sel marin, et leur donner la faculté de chlorurer les métaux. Tous les sels solubles qui renferment des bases faibles sont dans le même cas : ainsi le sulfate de peroxide de fer neutre mêlé avec du nitre et du sel marin attaque très bien les alliages d'or, mais il faut pour cela, comme lorsqu'on emploie l'alun, que la dissolution saline soit saturée et qu'on la fasse chauffer jusqu'à l'ébullition : pendant que l'opération marche il se fait un dépôt ocreux de sous-sulfate de fer. Le sulfate simple d'alumine se comporterait de la même manière que le sulfate de peroxide de fer. Les sels neutres, le sulfate de magnésie, le fulfate de cuivre, le sulfate de protoxide de fer, par exemple, sont incapables de produire le même effet, parce que la puissance des bases qu'ils renferment s'oppose à ce qu'il se forme des sous-sels dans une telle circonstance. Enfin le bisulfate de potasse bien pur, quoiqu'ayant une réaction très acide, ne peut pas non plus être employé pour opérer la dissolution des métaux : son action est absolument nulle, même quand les liqueurs salines sont concentrées jusqu'au point de cristalliser et qu'on les tient en pleine ébullition : c'est évidemment la grande force basique de la potasse qui est cause de cette nullité d'action.

Expériences chimiques sur le Suc gastrique;

PAR M. HENRI BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

Le suc gastrique, qui a donné lieu à tant de controverses depuis les recherches de Spallanzani, a fixé, dans ces derniers temps, l'attention de très habiles chimistes, et cependant on ne paraît pas encore être bien d'accord sur la véritable composition d'un fluide aussi important. Prout annonça le fait remarquable, que la saveur aigre de ce suc n'est uniquement due qu'à l'acide hydrochlorique, opinion contestée par MM. Chevreul, Leuret et Lassaigne, qui ne virent dans cet acide libre que de l'acide lactique. Graves prétendit aussi avoir reconnu ce dernier dans le liquide vomi par une femme affectée de dyspepsie. D'un autre côté, MM. Tiedmann et Gmelin, par suite de leurs nombreuses investigations, confirmèrent en partie les observations de Prout; mais comme il restait encore des doutes à cet égard, M. Blondelot, médecin à Nancy, qui s'occupe en ce moment de recherches sur la digestion, m'a remis du suc gastrique, en me priant de l'examiner. Il l'avait obtenu en faisant avaler des éponges à des chiens, et en les retirant après les avoir laissé séjourner pendant deux heures dans l'estomac de ces animaux à jeun.

Ce liquide, filtré pour le séparer du mucus, était encore un peu trouble, mais presque incolore comme de

l'eau. Je lui ai trouvé une saveur tout à la fois acide, âcre, salée et astringente. Cette astriction me parut même assez marquée pour me déterminer à verser dans ce suc une dissolution de gélatine, qui n'y produisit aucun précipité; mais, avec le cyanure ferroso-potassique, la liqueur se colora en bleu verdâtre, et bientôt après il se rassembla un précipité de bleu de Prusse. L'infusion de noix de galle y a produit un précipité blanc, mais en s'agglomérant, il a pris, au bout de quelques jours, une couleur grise. Il résulte de ces épreuves, que la saveur astringente que j'ai reconnue au suc gastrique est due à la présence d'un sel de fer peroxidé, ce qui m'a paru assez singulier pour supposer que le liquide sur lequel j'opérais n'avait pas été recueilli avec tous les soins convenables, et que le sel de fer qu'il contenait pouvait provenir, soit des éponges d'où on l'avait exprimé, ou d'une autre source inconnue; cependant on m'a procuré de nouveau suc gastrique d'un autre chien, et j'ai obtenu un semblable résultat qu'avec le premier. On ne peut point d'ailleurs attribuer la production de ce précipité de bleu de Prusse, à la réaction de l'acide libre du suc gastrique sur le prussiate ferruré de potasse, car celui-ci, versé dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide hydrochlorique, n'a point donné naissance à un précipité.

Le suc gastrique, abandonné pendant long-temps à une douce température, ne m'a paru éprouver aucune altération. Le même suc, soumis à la distillation au bain-marie, jusqu'à ce qu'il soit réduit en consistance syrupeuse, ne m'a fourni que de l'eau ayant une odeur de chenil, ne rougissant en aucune manière le tournesol;

mais en prolongeant l'action de la chaleur, il a passé un produit acide, dans lequel je n'ai pu reconnaître l'acide acétique; saturé avec du carbonate de baryte, il a fourni, par l'évaporation, du chlorure de baryum cristallisé, dans la solution duquel le nitrate d'argent a produit un précipité caséiforme abondant. Une portion du même suc ainsi réduit, évaporée davantage dans une capsule, à une chaleur ménagée, a répandu des vapeurs pénétrantes d'acide hydrochlorique, et il est resté une matière encore très acide et colorée, sans doute par la réaction de l'acide hydrochlorique sur la matière animale; le résidu, en grande partie desséché, attirait l'humidité de l'air. Exposé à une plus haute température, dans la même capsule couverte d'un disque de verre refroidi, le dégagement d'acide hydrochlorique a continué, et aussitôt qu'il a cessé de se manifester, il s'est formé un sublimé blanc d'hydrochlorate d'ammoniaque. Le résidu, exposé à une chaleur rouge, a laissé un charbon, lequel, lavé et incinéré, a fourni une cendre rougeâtre, soluble sans effervescence dans l'acide hydrochlorique, qui contenait une quantité remarquable de peroxide de fer et du phosphate de chaux. Les eaux de lavages du charbon réunie ne rappelaient point sensiblement au bleu le papie rougi par le tournesol. L'eau de chaux n'y a produi aucun trouble, ce qui prouve l'absence des phosphate solubles. Ces eaux de lavages ont fourni, par l'évapora tion, des cristaux cubiques de chlorure de sodium, e une eau mère incristallisable, qui était du chlorure d calcium. MM. Tiedmann et Gmelin ont à la vérit trouvé ce sel dans le suc gastrique d'un chien; mais i en ont attribué l'origine aux pierres calcaires qu'il

avaient fait avaler à cet animal, tandis que sa présence est indépendante de cette circonstance.

Action de l'éther sur le résidu fourni par l'évaporation du suc gastrique.

A l'effet d'isoler l'acide libre contenu dans le suc gastrique, celui-ci, évaporé en consistance de sirop à une douce chaleur, a été agité à différentes reprises avec de l'éther qui en a dissous une partie.

Les liqueurs éthérées, réunies et évaporées, ont laissé un résidu syrupeux, légèrement coloré, d'une saveur très acide, acerbe et âcre. Délayé dans l'eau, il s'est troublé, en abandonnant une huile incolore, d'une saveur âcre et poivrée. Cette huile rougit le tournesol, et paraît se dissoudre dans une suffisante quantité d'eau chaude, mais la liqueur se trouble en refroidissant. Au reste, cette huile âcre m'a paru avoir beaucoup d'analogie avec celle qui communique de l'âcreté à certains fromages passés, et que j'ai aussi obtenue en abandonnant le caillé à la fermentation putride (1). Pour m'assurer si ce résidu éthéré, acide, ainsi privé par l'eau de l'huile âcre, autant qu'il était possible, renfermait de l'acide lactique, il me parut que le moyen le plus simple et le plus direct pour mettre en évidence cet acide, était de choisir une base avec laquelle il formât un sel cristallisable, peu soluble. J'ai, en conséquence, donné la préférence à l'oxide de zinc, qui, à l'aide d'une douce chaleur, s'est dissout dans cette liqueur acide; mais, par

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVI, p. 169.

l'évaporation, elle a fourni un résidu déliquescent, qui n'a donné aucun indice de lactate de zinc, et cependant, ce sel exige pour se dissoudre, ainsi que je l'ai reconnu, plus de cinquante parties d'eau, à la température de 15° + o R. Ce résidu déliquescent ne contenait en effet que du chlorure de zinc, une matière animale et une petite quantité d'huile âcre.

Action de l'alcool anhydre sur la portion de l'extrait du suc gastrique insoluble dans l'éther.

Cette portion du suc gastrique, mise en digestion, à une douce chaleur, avec de l'alcool anhydre, s'y est dissoute en grande partie. La liqueur a fourni, par l'évaporation, un résidu syrupeux encore très acide. Une portion de celui-ci étant exposée à une médiocre chaleur, dans un appareil convenable, a fourni de l'acide hydrochlorique, et bientôt après, en élevant la température, il s'est formé un sublimé de sel ammoniac; mais je n'ai pu obtenir ce sel de l'extrait alcoolique par la voie de la cristallisation, comme l'ont indiqué MM. Leuret et Lassaigne. Au reste, le résidu de cette distillation, après avoir été chauffé au rouge, a laissé une quantité remarquable de chlorure de calcium. Le même résidu syrupeux alcoolique retenait la presque totalité de la matière animale contenue dans le suc gastrique. Il attirait l'humidité de l'air, en raison du chlorure de calcium qu'il contenait. Il était d'ailleurs précipité par le sublimé corrosif, par le sulfate de fer peroxidé et par les sels de cuivre, ainsi que l'ont constaté MM. Tiedmann et Gmelin; mais l'infusion de noix de galle n'y a produit aucun trouble,

ce qui m'a paru ne pouvoir être attribué qu'à la présence de l'acide hydrochlorique libre. En effet, lorsqu'on fait évaporer totalement celui-ci, par une dessiccation complète de l'extrait alcoolique, il donne, avec l'infusion de noix de galle, un précipité très soluble dans les acides affaiblis et même dans un léger excès du précipitant. On peut rendre pareillement la matière animale susceptible d'être précipitée par le même réactif, en saturant l'acide libre par un alcali. MM. Tiedmann et Gmelin regardent comme identique à l'extrait de viande, la matière que le suc gastrique desséché fournit à l'alcool; cependant elle semble offrir de notables différences, puisque la saveur n'est point la même. Lorsqu'on la chauffe un peu fortement, elle bouillonne et répand à la vérité une odeur de pain brûlé, mais rien de plus, tandis que l'extrait de viande, traité de la même manière, exhale, comme on le sait, une odeur d'urine extrêmement prononcée.

J'ai d'ailleurs reconnu que l'alcool anhydre, appliqué au suc gastrique réduit en consistance de sirop, et préalablement traité par l'éther, lui avait enlevé deux substances animales, qui paraissent bien distinctes, car l'une est précipitée par les alcalis, par le sulfate de fer peroxidé, par le nitrate de cuivre, tandis que l'autre n'est point troublée par ces réactifs; mais comme elles étaient masquées par beaucoup d'autres substances étrangères, je n'ai pu réussir à les isoler complétement, surtout avec la petite quantité de matière dont je pouvais disposer. Aussi, je me suis borné à l'essai suivant. Dans une portion de l'extrait alcoolique dont il s'agit, j'ai versé un léger excès d'eau de chaux, qui y a produit un

dépôt floconneux, brunâtre, contenant en effet la matière animale précipitable par les alcalis, le sulfate de fer peroxidé et le nitrate de cuivre, tandis que l'autre matière animale est restée en dissolution. Le dépôt formé par l'eau de chaux était en trop petite quantité pour le soumettre à des essais variés. Chauffé au rouge sur une lame de platine, il s'est charbonné, puis il a laissé un résidu blanchâtre, soluble dans un léger excès d'acide hydrochlorique. Cette liqueur n'était point troublée par l'ammoniaque, mais la potasse en a précipité un peu de magnésie. Cette terre, qui sans doute était unie à l'acide hydrochlorique dans le suc gastrique, a donc été précipitée en même temps que la matière animale dont il s'agit, laquelle n'est soluble dans l'eau et dans l'alcool que par un excès d'acide.

Le liquide, séparé du précipité brunâtre dont je viens de parler, contenait l'autre matière animale qui était plus abondante que la première. Le sulfate de fer peroxidé, le nitrate de cuivre, n'ont produit aucun changement dans ce liquide préalablement saturé d'acide acétique. Le sublimé corrosif y forme un précipité blanc. L'infusion de noix de galle y a produit un précipité floconneux, blanchâtre, abondant, lequel a diminué peu à peu de volume, en s'agglutinant en une matière brunâtre, demi-fluide et visqueuse, précisément comme la combinaison du tannin avec la gélatine. Il se pourrait, en effet, que la matière animale dont il est question, ne fût que de la gélatine, modifiée peut-être par l'acide hydrochlorique. Ce qu'il y a de certain, c'est que MM. Prevot et Leroyer prétendent avoir trouvé dans le contenu de l'estomac des brebis une grande quantité de

tine, qu'ils caractérisent principalement par le pré-
té particulier qu'elle donne avec le chlore.

n vient de voir que l'éther n'avait enlevé au suc
ique, réduit en consistance de sirop, qu'une portion
on acide hydrochlorique libre, et que l'extrait solu-
lans l'alcool anhydre en retenait encore une quantité
ble. Afin de m'assurer s'il retenait aussi de l'acide
que, ce qui me restait de cet extrait a été chauffé
de l'eau et de l'oxide de zinc, et à mesure que le
ide acide s'est saturé, la matière animale, insoluble
elle-même, s'est précipitée en flocons brunâtres,
lement solubles dans les acides affaiblis. La liqueur,
rée du dépôt, était en grande partie décolorée. Elle
urni, par l'évaporation, un résidu déliquescent,
enant du chlorure de zinc, mais dans lequel je n'ai
econnaître aucun vestige de lactate de zinc, même
s la destruction partielle de la matière animale par
légère torréfaction. Au surplus, ce muriate de zinc,
mposé par l'hydrate de chaux, a donné du chlorure
alcium, lequel, exposé à une haute température,
t redissous entièrement dans l'eau, sans laisser d'in-
s de carbonate de chaux. D'où je conclus que l'acide
e, retenu par l'extrait alcoolique, n'était encore que
l'acide hydrochlorique.

amen du résidu de l'extrait du suc gastrique, épuisé par l'éther et par l'alcool anhydre.

e résidu, agité avec de l'alcool à 22°, s'y est dissous,
exception d'une petite quantité de matière, laquelle,
e sur un filtre avec de l'alcool affaibli, a laissé du

mucus. Celui-ci a fourni à l'eau une si petite q de matière soluble, qu'à peine il m'a été possible d précier; c'était sans doute la substance que MM. mann et Gmelin ont comparée à la ptyaline.

Le mucus, ainsi lavé par l'eau, a donné, apr incinération, un résidu jaunâtre, formé de pho de chaux et d'un peu d'oxide de fer.

L'alcool à 22°, avec lequel on a agité le résidu d ci-dessus, a fourni, par l'évaporation, une mass talline, assez considérable, rougissant encore un tournesol. Elle était formée presque entièrem chlorure de sodium, d'une petite quantité de n animale, qui avait échappé à l'alcool anhydre, quelques traces de phosphate de chaux et de chlor potassium.

En résumé, le suc gastrique dont il s'agit, co les matières suivantes :

1° Acide hydrochlorique libre, en quantité quable;
2° Hydrochlorate d'ammoniaque;
3° Chlorure de sodium, en assez grande quant
4° Chlorure de calcium;
5° Chlorure de fer;
6° Chlorure de potassium, des traces;
7° Chlorure de magnésium;
8° Huile incolore, d'une saveur âcre;
9° Matière animale, soluble dans l'eau et dans l' en quantité assez considérable;
10° Matière animale, soluble dans les acides af
11° Matière animale, soluble dans l'eau et insolub l'alcool (matière salivaire Gmelin);

ı° Mucus ;

¦° Phosphate de chaux.

Les résultats que je viens de présenter ne permettent s de douter que l'estomac, lorsqu'il est stimulé par ; corps étrangers ou par des alimens, a la propriété narquable de sécréter une grande quantité d'acide drochlorique libre, ce qui confirme les observations Prout et de MM. Tiedmann et Gmelin, et prouve en me temps que Spallanzani avait de bonnes raisons ır attribuer au suc gastrique des qualités éminemment iseptiques et dissolvantes, quoiqu'il en ignorât la se. En effet, ce célèbre observateur s'assura que des renfermés dans des tubes, et qu'il fit avaler à des cons, à des chouettes, à des couleuvres, etc., s'y solvent sans ramollissement, feuillet par feuillet, qu'à ce que le suc gastrique, arrivant peu à peu au nier feuillet, le fasse disparaître comme les autres, qui s'explique sans la moindre difficulté, par la préce de l'acide hydrochlorique libre dans le suc gasque. Cependant, il ne paraît pas que ce dernier opère ıjours une véritable dissolution des alimens, comme ıt pensé beaucoup de physiologistes, et en dernier ı MM. Tiedmann et Gmelin; car M. Blondelot m'a : voir des digestions artificielles qu'il a produites, à empérature humaine, dans des tubes de verre, avec morceaux de viande et du suc gastrique, ou même : simplement avec de l'eau légèrement aiguisée avec l'acide hydrochlorique. Dans l'un ou l'autre cas, la ir musculaire avait conservé sa forme et sa texture euse primitive; mais, par le plus léger mouvement, se divisait en une bouillie insoluble, parfaitement

homogène et semblable au chyme produit dans l'estomac. Ce n'était donc qu'une simple dilution, pour me servir de l'expression de MM. Leuret et Lassaigne.

D'après la nature connue du suc gastrique, il n'est pas aussi facile de se rendre compte comment un grenat que Spallanzani fit avaler à un pigeon, fut privé de sa forme. On comprendra encore moins que du cristal de roche et de l'agathe, renfermés dans des tubes que Brugnatelli laissa séjourner dans l'estomac de dindons, furent tellement attaqués, qu'ils perdirent douze à quatorze grains de leur poids.

Au reste, cette observation mérite d'être répétée. Si elle se confirme, il faudra bien admettre que le suc gastrique des gallinacées contient aussi de l'acide hydrofluorique.

Nancy, le 16 juillet 1835.

Recherches de Chimie organique ;

PAR V. REGNAULT.

M. Félix Darcet a présenté dernièrement à l'Académie ses analyses des hydrocarbures de brôme et d'iode. J'étais occupé depuis long-temps à étudier l'action de l'hydrogène bicarboné sur les gazolites, et j'avais terminé mes analyses des hydrocarbures de brôme et d'iode, lorsque parut le travail de M. Darcet. Ces analyses viennent confirmer les résultats obtenus par ce

chimiste. Je les donne ici, ainsi que plusieurs réactions remarquables qui n'avaient pas encore été observées.

Hydrocarbure de brôme.

J'ai préparé l'hydrocarbure de brôme, en faisant mber goutte à goutte du brôme dans un courant d'hy- ogène bicarboné; le brôme se décolore presque instan- nément, et se change en un liquide éthéré, qui est ydrocarbure de brôme. L'hydrogène carboné était éparé avec un mélange de 1 partie d'alcool et de 6 p. cide sulfurique concentré; il traversait d'abord de cide sulfurique concentré, puis une dissolution con- itrée de potasse. On a constamment observé un déga- ment d'acide hydrobrômique. La liqueur ainsi ob- ue a été lavée à l'eau alcaline, puis distillée plusieurs s alternativement avec de l'acide sulfurique et de la yte caustique. Aux premières distillations avec l'acide furique, cet acide noircit beaucoup; aux dernières, esta presque incolore.

Ainsi purifié, l'hydrocarbure de brôme, se présente à at d'un liquide incolore, très fluide, d'une saveur rée, d'une odeur éthérée agréable, analogue à celle la liqueur des Hollandais. Il tache le papier; mais taches disparaissent en très peu de temps. Sa densité é trouvée de 2,164 à 21°. Il bout à 129°,5, sous la sion de 762 millim. Soumis à un froid de — 12 · 15°, il se congèle en une masse cristalline blanche, emblant au camphre.

'analyse a été faite avec les précautions que j'ai quées pour la liqueur des Hollandais, en laissant

refroidir l'oxide de cuivre dans un espace privé d'l midité.

I. 1^{gr},409 de liqueur ont donné 0,281 d'eau et 0,(d'acide carbonique.

II. 0,903 ont donné 0,179 d'eau et 0,415 d'a carbonique.

D'où l'on déduit :

	I.	II.
Hydrogène....	2,216	2,203
Carbone......	12,893	12,708
Brôme........	84,891	85,089
	100,000	100,000

Ces nombres conduisent à la formule $C\ H^2\ Br$, donne :

		Pour cent.
1 at. carbone......	76,437	13,223
2 hydrogène....	12,479	2,159
1 brôme.......	489,150	84,618,
	578,066	100,000

La densité de sa vapeur serait, par le calcul, en mettant la même condensation que pour l'hydrocar de chlore,

1 vol. carbone	0,84279
2 hydrogène.....	0,13760
1 brôme	5,39337
	6,37376

J'ai cherché cette densité par l'expérience. Voi résultats de l'opération :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air sec........	$0^{gr},747$
Température des pesées..................	23°
Pression atmosphérique..................	763^{mm}
Température de la vapeur $181^{o},5$ du thermomètre à mercure = du thermomètre à air..	$178^{o},8$
Baromètre............................	763^{mm}
Volume du ballon à 23°..................	262^{cc}
Air restant avec la vapeur à 23°...........	41^{cc}

Poids du litre de la vapeur..	$8^{gr},426$
Densité de la vapeur.......	6 ,485

L'hydrocarbure de brôme est au moins aussi stable que celui de chlore; l'acide sulfurique ne le décompose pas sensiblement; la potasse ne le décompose pas, à moins qu'elle ne soit dissoute dans l'alcool. Dans ce dernier cas, elle donne une nouvelle substance gazeuse, analogue à celle que donne la liqueur des Hollandais.

Le potassium le décompose même à froid; si l'on chauffe, le potassium s'enflamme.

Le brôme n'exerce pas d'action sensible, même au soleil. J'ai laissé pendant plus d'un mois de l'hydrocarbure de brôme exposé au soleil, avec un grand excès de brôme, et je n'ai pas observé de décomposition.

Le chlore n'a pas non plus d'action à la lumière diffuse; au soleil, il y a action lente; la liqueur jaunit, il se dégage des vapeurs acides, mais je n'ai pas obtenu de chlorure solide de carbone.

Brômure d'aldéhydène.

Si l'on mêle ensemble de l'hydrocarbure de b dissous dans l'alcool avec une dissolution concentré potasse caustique dans l'alcool, on voit se forme précipité blanc et la liqueur entrer en ébullition manifestant une odeur particulière : si l'on maintie mélange à une température de 30 à 40°, il distill gaz d'une odeur éthérée alliacée. Cette substance, quelle je donnerai le nom de brômure d'aldéhydène les raisons que j'exposerai plus tard, est semblab celle que j'ai obtenue avec la liqueur des Holland dans les mêmes circonstances. Pour purifier ce ga lui enlever les vapeurs d'alcool qu'il contient, o peut pas lui faire traverser de l'acide sulfurique centré, parce que cet acide exerce une action décon sante très marquée sur le gaz; mais on le purifie bien en faisant traverser au gaz une petite quantité d' puis un long tube de chlorure de calcium. J'ai fait nalyse du gaz en le faisant passer sur l'oxide de cu chauffé au rouge. Cette analyse a donné 0,149 d'ea 0,459 d'acide carbonique. Ce qui donne :

Hydrogène......	0,016555
Carbone.......	0,126917

Et divisant par le poids atomique, il vient

pour l'hydrogène......	2653
pour le carbone......	1664

Nombres qui sont entre eux comme 2 : 3,18.

les atomes du carbone et de l'hydrogène sont entre eux comme 2 : 3.

Je n'ai pas cherché à doser le brôme absorbé par l'oxide de cuivre, parce qu'il y avait un moyen plus simple de faire l'analyse complète de la substance, moyen qui m'avait manqué pour le chlorure d'aldéhydène. En effet, le brômure d'aldéhydène est beaucoup moins volatil que le chlorure, et se condense très bien dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, et cela, sans aucune trace d'hydrocarbure de brôme, tandis que le chlorure est toujours mélangé de liqueur des Hollandais, ce qui tient à la grande volatilité de cette dernière substance.

J'ai fait l'analyse du brômure condensé. Pour cela, la liqueur étant renfermée dans une ampoule fermée et pesée d'avance, j'engageais la pointe de cette ampoule, au moyen d'un caoutchouc, dans un tube de combustion rempli d'oxide de cuivre chauffé au rouge et muni de l'appareil ordinaire de M. Liebig, pour les analyses organiques. La pointe de l'ampoule ayant été cassée, le liquide distillait lentement à la température ordinaire. Dans cette expérience, 0^{gr},422 de liquide ont donné 0,111 d'eau et 0,343 d'acide carbonique. Ce qui donne

Hydrogène.............	2,923
Carbone...............	22,474
Brôme par différence.....	74,603
	100,000

Ces nombres conduisent à la formule $C^2 H^3 Br$. En effet, d'après cette formule on a :

3 at.	hydrogène....	18,719	2,833
2	carbone......	152,874	23,136
1	brôme.......	489,150	74,031
		660,743	100,000

J'ai pris la densité de la vapeur en cassant la pointe d'une ampoule renfermant une quantité connue de liquide, sous une cloche graduée, placée sur la cuve à mercure.

0gr,903 de liquide ont donné 199cc,5 de vapeur à la température de 16°,5 et sous la pression de 762mm.

Ce qui donne :

Poids du litre de vapeur..	4gr,795
Densité	3 ,691

Cette densité s'accorde avec celle que l'on obtient par le calcul, en admettant la contraction des 6 volumes élémentaires en 3, contraction que nous avions déjà trouvée dans l'analyse eudiométrique du chlorure gazeux. En effet, on a :

3 vol.	hydrogène	0,20640
2	carbone	1,68558
1	brôme	5,39337
		7,28535

Et divisant par 2, il vient pour la densité théorique 3,64267.

Le brômure d'aldéhydène condensé forme un liquide incolore, extrêmement mobile, à peu près aussi volatil

que l'éther hydrochlorique. Sa densité est environ 1,52. Son odeur est alliacée, mais pas désagréable; il distille à la température ordinaire. A l'état de gaz, il se dissout en quantité très notable dans l'eau.

Le chlore le décompose en donnant lieu à un liquide éthéré, plus lourd que l'eau, et qui ressemble en tout à la liqueur des Hollandais.

Le brôme le décompose de la même manière; du brômure d'aldéhydène condensé a été mêlé avec du brôme dans une ampoule que l'on a fermée ensuite. Cette ampoule est restée exposée au soleil pendant plusieurs jours, après quoi on l'a cassée. Il s'est dégagé, au moment de la rupture, des vapeurs acides abondantes, probablement de l'acide hydrobrômique. On a versé la liqueur dans une dissolution alcaline; il est tombé au fond de la dissolution une liqueur éthérée, plus lourde que l'eau et que l'acide sulfurique, bouillant à une température supérieure à celle de l'eau, et présentant une ressemblance parfaite avec l'hydrocarbure de brôme. Pour m'assurer de l'identité, j'ai soumis la petite quantité de liquide, lavée et desséchée aussi bien que possible, à une analyse.

0^{gr},230 de liquide ont donné 0,027 d'eau et 0,078 d'acide carbonique. Ce qui donne pour 100 :

Hydrogène......	1,304
Carbone........	9,377

Ces quantités sont bien entre elles dans le rapport Ch^2; mais elles sont toutes les deux trop faibles pour donner l'hydrocarbure de brôme. Quoi qu'il en soit, je crois que l'on peut admettre que le brôme, en agissant sur le brômure d'aldéhydène, produit de l'hydrocarbure

de brôme et de l'acide hydrobrômique. Je me propose, au reste, de revenir sur cette réaction et de l'étudier avec plus de soin, persuadé qu'elle pourra jeter quelque jour sur ce qui se passe dans la formation des hydrocarbures.

Les acides hydrobrômique et hydrochlorique sont sans action.

Le potassium le décompose lentement à la température ordinaire; il se couvre d'une couche de brômure de potassium, qui empêche bientôt l'action. En chauffant, l'action est très vive, le potassium devient incandescent, et il se dépose du charbon.

On ne parvient pas à séparer par ce moyen l'hydrogène carboné C^2 H^3 qui se trouve dans ces substances. J'ai cherché vainement à produire cette séparation, en faisant passer le gaz à travers un tube renfermant du fer métallique, et porté à une chaleur plus ou moins intense. Quelque faible que soit la chaleur du tube, lors même qu'il n'est plus chauffé que par des charbons placés à distance, il y a toujours dépôt de charbon, et le gaz qui se dégage paraît un mélange de plusieurs hydrogènes carbonés. Le tube étant au rouge sombre, le gaz a présenté la composition suivante :

100 vol. de gaz renfermaient 110 vol. d'hydrogène,
45 vol. carbone.

Ce gaz répandait fortement l'odeur de naphtaline.

Le tube étant porté à une température moins élevée, le gaz était composé :

100 vol. de gaz renfermaient 129 vol. hydrogène,
76 vol. carbone.

Enfin, le tube n'étant plus chauffé que par des charbons placés à distance,

100 vol. de gaz renfermaient 151 vol. hydrogène,
83 vol. carbone.

En ôtant tout à fait les charbons, et ne laissant au tube que sa chaleur acquise, la décomposition n'était plus complète. Ainsi, le fer métallique ne peut pas servir non plus à isoler l'hydrogène carboné $C^2 H^3$.

Hydrocarbure d'iode.

M. Faraday a remarqué le premier qu'en exposant à l'action directe des rayons solaires de l'iode dans un ballon rempli de gaz oléfiant, il se formait un composé cristallin blanc. A l'ombre, la combinaison s'effectue également, mais beaucoup plus lentement, à moins qu'on ne la favorise par une douce chaleur.

Le meilleur moyen d'obtenir de l'hydrocarbure d'iode en quantité notable, consiste à faire arriver du gaz oléfiant au fond d'un matras à long col, renfermant de l'iode, et que l'on maintient à une température de 50 à 60°. Au bout de peu de temps, on voit l'iode entrer en fusion, prendre une teinte brune, et il se forme dans le col du matras des cristaux en aiguilles jaunâtres, mais qui finissent par devenir tout à fait blanches par l'action prolongée du gaz oléfiant. En reprenant par de l'eau alcaline ou ammoniacale, on obtient une matière cristal-

line. Cette matière, bien lavée à l'eau, puis desséch sous le récipient de la machine pneumatique, est l'h drocarbure d'iode.

Par la dessiccation, il jaunit toujours un peu. On pe l'obtenir en aiguilles tout à fait incolores et d'un écl nacré, en maintenant la substance précédente, triturc avec une petite quantité de mercure, à une températur d'environ 45 à 50°, dans un courant d'air sec. Ma l'opération est excessivement lente; il faut plusieu jours pour en obtenir une quantité un peu notable.

L'hydrocarbure d'iode, préparé par un de ces moyen se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses, d'ur odeur éthérée, très vive et pénétrante, qui occasior des maux de tête et fait pleurer les yeux. Il se décon pose spontanément, même dans le vide; l'action de lumière, même diffuse, hâte singulièrement cette d composition. Il fond vers 73°. A une température plu élevée, même au bain-marie, il brunit, et finit par s décomposer complétement. Il ne se dissout pas dan l'eau, l'alcool le dissout, mais en bien moins grand quantité que les hydrocarbures de chlore et de brôme L'éther le dissout très bien, et par l'évaporation spon tanée, il l'abandonne en cristaux légèrement jaunâ tres.

L'analyse sur l'hydrocarbure d'iode, lavé à l'eau am moniacale, puis desséché dans le vide sur l'acide sulfu rique et à l'abri de la lumière, a donné :

$1^{gr},538$ d'iodure a donné $0^{gr},202$ d'eau et 0,477 d'acid carbonique.

d'où

Hydrogène.....	1,459
Carbone.......	8,575
Iode..........	89,946
	100,000

La composition théorique d'après la formule CH^2Io serait :

2 at.	hydrogène.....	12,4796	1,421
1	carbone.......	76,437	8,705
1	iode.........	789,145	89,874
		878,0616	100,000

La trop facile décomposition de la substance empêche de prendre la densité de sa vapeur. Cette densité, déterminée par le calcul, en admettant la même contraction que dans les hydrocarbures de chlore et de brôme, est 9,6815.

L'hydrocarbure d'iode, exposé dans un courant de chlore, se décompose; il se forme de petits cristaux jaunes de chlorure d'iode et de la liqueur des Hollandais, qui est presque toute entraînée dans le courant de gaz, par l'élévation de la température qui se produit dans la décomposition.

Le brôme produit une décomposition analogue; il y a dégagement de chaleur, formation de brômure d'iode et d'hydrocarbure de brôme.

Le potassium décompose l'hydrocarbure d'iode, même à froid.

La potasse n'a d'action que quand elle est dissoute dans l'alcool. Dans ce cas, elle donne une décomposition,

mais qui est beaucoup plus complexe que celle que nou avons observée avec les hydrocarbures de chlore et d brôme.

Iodure d'aldehydène.

Si l'on verse sur de l'hydrocarbure d'iode une disso lution concentrée de potasse caustique dans l'alcool, il se manifeste une action très vive, et il se dégage un gaz d'une odeur alliacée, semblable à celle du gaz qui se produit dans les réactions semblables des hydrocarbures de chlore et de brôme. La décomposition s'arrête au bout de quelque temps, et elle ne devient complète qu'en maintenant la température du mélange à 50 ou 60°.

On purifie le gaz en lui faisant traverser d'abord une très petite quantité d'eau, puis un long tube de chlorure de calcium. Si l'on fait passer ce gaz dans un appareil refroidi par un mélange de glace et de sel marin, il ne s'en condense qu'une quantité très minime, et le gaz qui sort de l'appareil refroidi n'a plus qu'une odeur alliacée, très faible; le liquide condensé est d'ailleurs permanent à la température ordinaire; il est évident, d'après cela, que le liquide et le gaz sont de nature tou à fait différente.

L'appareil étant disposé comme je viens de l'indiquer j'ai fait traverser au gaz, au sortir de l'appareil réfrigé rant, un tube de combustion, chauffé au rouge, et ren fermant de l'oxide de cuivre très pur, même exem d'argent.

J'ai obtenu, dans cette expérience, $0^{gr},210$ d'eau 0,516 d'acide carbonique, d'où

Hydrogène....... 0,023333
Carbone......... 0,142673

Et divisant par les poids atomiques, il vient

pour l'hydrogène 3739
pour le carbone 1866

Ces nombres sont presque exactement entre eux comme 2 : 1.

L'oxide de cuivre et le tube de combustion réduit en poudre, ont été mis à digérer dans de l'eau chaude, puis dans de l'acide nitrique très étendu. Les liqueurs filtrées n'ont donné, par le nitrate d'argent, que la quantité tout à fait insignifiante de 0gr.015 d'iodure d'argent, correspondant à 0gr,008 d'iode. Cette petite quantité d'iode se trouvait évidemment accidentellement dans le gaz. Probablement elle provenait d'une petite quantité de vapeur de la matière condensée dans l'appareil réfrigérant.

Il paraîtrait, d'après cela, que le gaz qui se dégage est de l'hydrogène bicarboné. Ce fait a d'ailleurs été confirmé par les analyses eudiométriques auxquelles j'ai soumis le gaz, et dont voici quelques résultats :

Baromètre...........................	766	
I. Volume du gaz à 19°.............	43	
Volume de l'oxigène.............		149
Volume du gaz humide après la détonnation	105	
ou gaz sec........................		104
Oxigène brûlé par l'hydrogène		45
hydrogène............		90

Les 104 divisions agitées avec de l'hydrate de potasse humectée se sont réduites à 1

Acide carbonique...........
Carbone..................

II. Volume du gaz à 20°..................
Volume de l'oxigène.................. 1
Volume du gaz humide après la détonnation 1
correspondant à gaz sec................ 1

Oxigène brûlé par l'hydrogène..
hydrogène............... 1
Le gaz agité avec de la potasse humectée...... 1
s'est réduit à.........................

Acide carbonique...............
Carbone.......................

Ces deux expériences démontrent que 1 volum
gaz consomme 3 volumes d'oxigène et produit 2 vol
d'acide carbonique ; qu'il renferme par conséquen

1 vol. de vapeur de carbone,
2 vol. d'hydrogène.

Quant au liquide condensé dans le mélange ré
rant, je n'ai pû en obtenir d'assez grandes quantités
l'étudier avec soin. Une analyse que j'avais comm
sur la majeure partie du liquide condensé n'a pas r
et ce qui me restait de la liqueur a été employé à pr
la densité de la vapeur. Cette densité a été déter
dans l'appareil de M. Gay-Lussac. Voici les donn
l'expérience.

Poids du liquide	$0^{gr},222$
Température de la vapeur	$62°,5$
Baromètre	765^{mm}
Hauteur du mercure soulevé dans la cloche divisée	89^{mm}
Volume de la vapeur	50^{cc}

Poids du litre de vapeur...	6,202
Densité de la vapeur......	4,78

La densité de l'iodure d'aldehydène déterminée par le calcul est :

2 vol.	carbone	1,68558
3	hydrogène	0,20640
1	iode	8,70111
		10,59309
	Prenant la moitié...	5,29654

La densité calculée diffère notablement de celle déterminée par l'expérience. Cette différence n'est pas cependant assez grande pour faire admettre que le liquide condensé soit autre chose que de l'iodure d'aldehydène. Peut être le liquide n'était-il pas tout à fait pur. Ce liquide jouit d'ailleurs de toutes les propriétés que j'ai reconnues aux chlorures et brômures ; il possède la même odeur et il est moins volatil que le brômure.

Le temps ne m'a pas permis d'examiner plus en détail cette réaction. Il est probable que la réaction de la potasse dissoute dans l'alcool sur l'hydrocarbure d'iode, produit d'abord de l'iodure d'aldehydène, qu'une partie de celui-ci se volatilise et se soustrait à l'action de la

potasse ; mais que la majeure partie éprouve une décomposition plus avancée.

Il résulte des faits exposés dans ce mémoire, que l'action du gaz oléfiant sur le brôme et l'iode donne des substances semblables, pour leur composition, à l'hydrocarbure de chlore ou liqueur des Hollandais.

Que les hydrocarbures de chlore, de brôme et d'iode, soumis à l'action de la potasse caustique, dissoute dans l'alcool, donne lieu à une nouvelle série de combinaisons

$$C^2\,H^3\,Cl,\ C^2\,H^3\,Br,\ C^2\,H^3\,Io.$$

Que la combinaison iodée étant moins stable que les deux premières, et se dégageant à une température plus élevée, subit une décomposition plus avancée par la potasse.

Quant à la manière de considérer la composition de ces nouvelles substances éthérées, la plus simple serait de les regarder comme des combinaisons du chlore, du brôme ou de l'iode avec l'hydrogène carboné $C^2\,H^3$.

Je donne le nom d'*aldehydène* à cet hydrogène carboné, parce qu'il se trouve également dans une substance très remarquable, que M. Liebig a découverte dernièrement, et à laquelle il a donné le nom d'*aldehyde*. Au reste, je regarde cet hydrogène carboné comme un radical tout à fait hypothétique, et je ne lui donne un nom, que par la nécessité d'en donner un aux substances éthérées, dans la description de leurs propriétés.

L'aldehyde a pour formule $C^4\,H^8\,O^2 = C^4\,H^6\,O + H^2\,O$.

En traitant l'aldehyde par l'oxide d'argent, M. Liebig a trouvé un nouvel acide auquel il a donné le nom d'*acide aldehydique*, et qui a pour formule $C^4 H^6 O^2 + H^2 O$. Enfin l'acide acétique a pour formule $C^4 H^6 O^3 + H^2 . O$.

On peut, par conséquent, former la série suivante :

$C^4 H^6$ aldehydène, radical hypothétique.
$C^4 H^6, Cl^2$ chlorure d'aldehydène.
$C^4 H^6, Br^2$ brômure d'aldehydène.
$C^4 H^6, Cl^2 + H^2 Cl^2$ hydrocarbure de chlore.
$C^4 H^6, Br^2 + H^2 Br^2$ hydrocarbure de brôme.
$C^4 H^6, O + H^2 O$ aldehyde.
$C^4 H^6 O^2 + H^2 O$ acide aldehydique.
$C^4 H^6 O^3 + H^2 O$ acide acétique.

La décomposition des hydrocarbures, par la potasse dissoute dans l'alcool, met hors de doute que l'on ne peut pas considérer ces substances comme des combinaisons du gaz oléfiant ; elle prouve que la liqueur des Hollandais doit être regardée comme un hydrochlorate de chlorure d'aldehydène. Un autre fait vient encore à l'appui de cette opinion. La liqueur des Hollandais, mise en contact avec le potassium à froid, dégage un gaz qui avait été pris jusqu'ici pour du gaz oléfiant ; M. Liebig vient de faire voir que ce gaz est un mélange d'hydrogène et de chlorure d'aldehydène.

Sur la Nitronaphtalase, la Nitronaphtalèse et l Naphtalase;

PAR M. AUG. LAURENT.

Nitronaphtalase.

L'acide nitrique froid, mis en contact avec la naphl line, n'exerce aucune action sur elle, même au bout plusieurs jours. Mais si on fait bouillir l'acide, il dégage des vapeurs rouges, et il se rassemble à sa surfa une couche huileuse qui en quinze à vingt minut change complétement de nature; on obtient une no velle huile jaune qui se solidifie très lentement par refroidissement, en formant une masse cristalline co posée de grandes aiguilles jaunes. Elle consiste en de produits très solubles dans l'alcool et l'éther. L'un solide : c'est la nitronaphtalase; l'autre est liqui On les exprime le plus fortement possible dans papier joseph entre les mâchoires d'un étau. La pa tie solide retient encore de l'huile; pour la purifier la dissout dans l'alcool bouillant dans une capsule. I le refroidissement il se dépose d'abord des gout d'huile qui se réunissent au fond du vase; on les cante avec une pipette, et on les met à part; elles re ferment beaucoup de nitronaphtalase. L'alcool lai ensuite déposer des cristaux, et on abandonne la disso tion pendant douze heures. Au bout de ce temps on tient de belles aiguilles que l'on purifie encore par

ou deux cristallisations. L'huile décantée est réunie à la dissolution alcoolique, et en procédant de la même manière on en retire encore de la nitronaphtalase.

On peut préparer cette substance d'une autre manière, à l'aide de l'acide hyponitrique. Au bec d'une cornue renfermant du nitrate de plomb on adapte un tube large et recourbé en U. Dans le coude de celui-ci on met une couche de naphtaline, et on chauffe la cornue; il se dégage de l'acide hyponitrique qui réagit à froid très énergiquement sur la naphtaline. On obtient également deux produits, dont l'un est la nitronaphtalase, et l'autre une huile qui ne me paraît pas analogue à la précédente; exposée à l'air au bout de quelque temps elle répandait une odeur d'amandes amères.

L'eau régale agit à froid lentement sur la naphtaline; il se forme une huile qui, distillée, laisse un résidu de charbon, et donne une nouvelle huile qui laisse déposer par le refroidissement un peu de nitronaphtalase.

Cette substance, préparée par l'un ou l'autre de ces procédés, se présente sous la forme de longs prismes à quatre faces terminés par des pyramides très aiguës. Elle a une couleur jaune de soufre, elle est fusible à 43°. Lorsqu'elle se solidifie le thermomètre remonte brusquement à 54°. Si on en fond quelques cristaux, sur une feuille de clinquant, on obtient des gouttelettes qui restent long-temps liquides à la température ordinaire; mais si on les touche légèrement elles se solidifient subitement. Elle est volatile sans décomposition; sa vapeur se dépose sur les corps froids en formant de petites aiguilles. Mais si on opère sur une grande quantité, et si on chauffe brusquement, elle se décompose

tout à coup en produisant une lumière rouge sombre et en laissant un grand résidu de charbon.

Chauffée sur une feuille de platine elle s'enflamme et continue à brûler seule avec une flamme rouge fuligineuse.

Elle est neutre, insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlore la décompose à l'aide de la chaleur; on obtient une huile rouge orangée qui se solidifie par le refroidissement. Cette masse, purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, m'a donné à l'analyse la même composition que le chloronaphtalose, dont elle possède d'ailleurs toutes les propriétés.

Avec le brôme et la naphtaline je n'ai pu obtenir que le bromonaphtalèse. Espérant que son action sur la nitronaphtalase serait analogue à celle du chlore, j'en ai versé quelques gouttes sur cette substance; il s'est dégagé de l'acide hydrobromique; j'ai aidé la réaction par une chaleur douce, et j'ai obtenu une matière cristallisée qui m'a donné à l'analyse le bromonaphtalèse et non le bromonaphtalose comme je l'espérais.

L'iode ne l'attaque pas.

Chauffée avec du soufre elle fond d'abord, puis elle le dissout sans s'altérer; mais si on élève davantage la température, elle entre en ébullition; il se dégage de l'acide sulfureux, et on obtient une matière verte qui n'est pas homogène; une portion est soluble dans l'éther qu'elle colore en vert, l'autre qui est insoluble se boursouffle considérablement par la chaleur en laissant un résidu de charbon quinze à vingt fois plus volumineux.

Le potassium la décompose subitement à la températ-
re de 45°. Il y a production de lumière et dépôt de
arbon.

L'acide hydrochlorique n'agit pas sur elle; l'acide
itrique bouillant la décompose et la transforme en une
atière nouvelle que je nomme nitronaphtalèse.

L'acide sulfurique concentré la dissout sans l'altérer;
l'eau la précipite de cette dissolution. Par l'ébullition
l'acide devient brun, alors l'eau n'en précipite plus rien;
si on sature l'acide avec de la chaux, et si on évapore la
solution filtrée, on obtient une matière saline solu-
ble dans l'alcool.

Une dissolution bouillante et très concentrée de po-
tasse l'altère très peu; cependant la liqueur devient
rune, et si l'on y verse un acide, il se dépose quel-
ques flocons bruns. Mais il n'en est pas de même si on
emploie une dissolution de potasse dans l'alcool; la
liqueur devient rouge; si l'on en essaie de temps en
temps quelques gouttes par l'acide sulfurique concen-
tré, celui-ci se colore en vert foncé, ou en vert bleuâtre,
et même bleu violacé. Si on continue l'ébullition, tout
se boursoufle et se décompose; il reste dans la cornue
un résidu charbonneux douze à quinze fois plus volu-
mineux que la nitronaphtalase employée.

Chauffée avec de la chaux elle donne naissance à des
produits remarquables sur lesquels je reviendrai dans
un instant, mais entre autres à de la naphtaline.

La nitronaphtalase soumise à l'analyse m'a donné les
résultats suivans :

	I.	II.	III.
Carbone	69,70	70,20	69,70
Hydrogène.....	4,10	4,10	4,00
Oxigène } Azote }	26.20	25,70	26.30
	100,00	100,00	100,00

Trois expériences pour déterminer l'azote m'o donné 8,3, 8,5 et 8,7 pour 100.

Ces nombres s'accordent bien avec la formule s vante :

		Calculé.	Trouvé moyen
C^{40}......	1528,80	69,73	69,86
H^{14}.....	87,36	3,97	4,07
O^{4}......	400,00	18,28	17,54
Az^{2}.....	177,00	8,07	8,53
	2193,16	100,00	100,00

Cette formule explique très facilement la format de cette substance. 1 atome d'acide nitrique en agiss sur 4 volumes de naphtaline, lui enlève 2 atomes d' drogène pour former de l'eau. Les 2 atomes d'hydrog sont remplacés par 1 atome d'oxigène, et le reste élémens de l'acide nitrique s'unit à la naphtaline q perdu un équivalent d'hydrogène et gagné un équiva d'oxigène, comme on peut le voir par l'égalité vante :

$$C^{40} H^{16} + A^{2} O^{5} = (C^{40} H^{14} O + Az^{2} O^{3}) + H^{2}$$

Nitronaphtalèse.

Si l'on fait bouillir pendant long-temps de la nitronaphtalase avec de l'acide nitrique, on obtient une nouvelle matière cristallisée. Mais ce procédé est un peu long. Il vaut mieux faire bouillir l'acide avec la nitronaphtalase qui forme une couche huileuse ; on évapore rapidement dans un ballon ; il arrive un moment, lorsque l'acide et l'huile sont à peu près à volumes égaux, où les deux couches se confondent ; si on retire le ballon du feu, tout se prend en masse par le refroidissement. La matière solide est alors de la nitronaphtalèse ; pour la purifier on la lave avec de l'eau chaude ; puis avec l'alcool chaud dans lequel elle est presque insoluble. Obtenue par ce procédé elle se présente sous la forme d'une poudre légère composée d'aiguilles microscopiques.

Elle est neutre, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool bouillant ; un peu plus dans l'éther. Elle fond à 185°. Chauffée plus fortement elle se sublime en petites aiguilles sans se décomposer ; mais si on veut en distiller plusieurs grammes à la fois, elle se décompose subitement en produisant un violent dégagement de gaz. L'intérieur de la cornue devient rouge, et il y reste un grand dépôt de charbon.

Cette production de lumière tend à prouver que dans cette substance, comme dans la précédente, qui renferme de l'oxigène, de l'hydrogène, du carbone et de l'azote, l'oxigène n'y est pas combiné tout entier avec l'hydrogène ou le carbone, mais plutôt avec l'azote comme dans le nitrate d'ammoniaque, qui, chauffé

fortement dans un ballon, produit le même phéu mène. Les acides nitrique et hydrochlorique para sent sans action sur elle. L'acide sulfurique conc tré la dissout à l'aide de la chaleur, il l'abandonne le refroidissement sous forme de petites aiguilles. L' la précipite de cette dissolution.

Elle n'est pas altérée par un mélange d'acides sulfi que et nitrique bouillans.

Je n'ai pas examiné l'action du chlore, mais il la c vertirait probablement en chloronaphtalose.

Fondue avec du soufre, il se dégage de l'acide sul reux et de l'hydrogène sulfuré. On obtient un résidu charbon boursoufflé.

La potasse concentrée et bouillante ne l'altère (très peu; la dissolution devient brune, et il se dégage l'ammoniaque.

Chauffée avec de la chaux légèrement hydratée il dégage de la naphtaline, de l'ammoniaque et une hı brune. La chaux reste noircie par un dépôt de charb

La nitronaphtalèse analysée m'a donné :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone....	54,70	54,50	55,30	»
Hydrogène..	2,90	2,90	»	»
Oxigène....	42,40	42,60	»	»
Azote......			»	12,70
	100,00	100,00		

Ces nombres s'accordent avec la formule suivante

		Calculé.	Trouvé moyenne.
C^{40}.......	1528,80	55,43	54,83
H^{12}.......	74,88	2,71	2,90
O^{8}.......	800,00	29,06	29,57
Az^{4}.......	354,00	12,80	12,70
	2757,60	100,00	100,00

Cette formule curieuse fait voir que la nitronaphtalèse est le résultat d'une action semblable à celle que l'acide nitrique exerce sur la naphtaline, comme on peut le voir par les égalités suivantes :

$$C^{40} H^{16} + Az^{4} O^{10} = (C^{40} H^{12} O^{2} + Az^{4} O^{6}) + H^{4} O^{2},$$

ou

$$(C^{40} H^{14} O + Az^{2} O^{3}) + Az^{2} O^{5} = (C^{40} H^{12} O^{2} + Az^{4} O^{6}) + H^{2} O.$$

Ces deux corps forment un nouveau type autour duquel viendront probablement se ranger la plupart des produits résultant de l'action de l'acide nitrique sur les hydrogènes carbonés, comme la nitrobenzide de M. Mitscherlich. On peut aussi les ranger dans les amides ; car sous l'influence de l'eau et d'un alcali, ils peuvent régénérer les corps qui les ont formés. Cependant M. Mitscherlich n'a pu reformer la benzine en traitant la nitrobenzide par la potasse. Par analogie, je présume qu'on pourrait obtenir cette réaction avec la chaux, car je n'ai pu régénérer la naphtaline avec la nitronaphtalase et la potasse, mais seulement avec la chaux et à une température assez élevée.

Naphtalase.

Si on chauffe de la nitronaphtalase avec huit à dix fois

son poids de chaux légèrement humectée (1) dans u
petite cornue, de manière qu'elle soit pleine jusqu'
col, il se dégage une huile brune renfermant beaucou
de naphtaline, de l'ammoniaque, de la nitronaphtal
non décomposée, et il se condense dans le col de la co
nue une huile épaisse qui se solidifie par le refroidi
sement. La chaux est noircie par un dépôt de charbo
Il faut chauffer le plus lentement possible, autrement
masse prend feu, et tout se décompose en ne donna
que très peu des produits indiqués.

Pour extraire la matière solide qui s'est déposée da
le col de la cornue, on le coupe aussi près que possib
de la panse, on le lave avec de l'éther qui dissout l
matières étrangères, on lave de même le récipient;
reste une petite quantité d'une poudre jaune que l'o
détache aussi bien qu'on le peut; on la lave encore av
de l'éther et on la dessèche. Cette matière est la naphtalas

Elle est jaune, insoluble dans l'eau et dans l'alcool,
peine soluble dans l'éther. Elle n'est pas fusible à 250
Cependant à cette température elle commence à se s
blimer. Si on chauffe davantage elle fond, puis el
entre en ébullition; sa vapeur est jaune, et se conden
en paillettes qui se déposent dans le col de la corn
en formant de longues aiguilles jaunes.

L'acide sulfurique concentré exerce sur elle une a

(1) Je dis légèrement humectée, car je n'ai fait l'expérience qu'
seule fois, et avec de la chaux qui était restée exposée à l'air un j
ou deux; mais je présume que pour obtenir la naphtalase, la ch
anhydre donnerait de meilleurs résultats.

tion bien remarquable. La plus petite quantité possible de cette substance se dissout dans cet acide à froid en lui communiquant une couleur bleue violette, très intense et de la plus grande beauté; l'eau la précipite à l'état de pureté de cette dissolution, et elle bleuit de nouveau par le contact de l'acide sulfurique concentré. Depuis deux ans je conserve une dissolution bleue dans un flacon hermétiquement bouché, et elle n'a pas changé de couleur. Je crus d'abord que j'avais obtenu l'idrialine qui possède aussi cette propriété. M. Dumas, à qui l'on doit la découverte de cette substance, ayant bien voulu mettre à ma disposition un échantillon de minerai d'idria, j'en ai extrait l'idrialine, et j'ai établi entre elle et la naphtalase le parallèle suivant :

Naphtalase.	*Idrialine.*
Fusible au dessus de 250°, cristallise par le refroidissement en masse fibreuse. Se volatilise sans décomposition. Ses vapeurs se condensent en aiguilles jaunes.	Fusible à une haute température, cristallise par le refroidissement en masse lamellaire, se décompose en grande partie par la distillation. Ses vapeurs se condensent sous la forme de paillettes blanches.
L'acide sulfurique développe de suite à froid une couleur bleue violette très intense; l'eau la fait disparaître; la couleur passe d'abord au rouge violacé. — La dissolution sulfurique peut être évaporée pendant quelques instans sans perdre sa couleur. Peu à peu elle devient rouge, puis brune.	L'acide sulfurique ne développe qu'à l'aide de la chaleur une couleur bleu d'outremer. L'eau fait disparaître la couleur. La dissolution sulfurique évaporée s'altère de suite et devient brune.
Chauffée avec l'acide nitrique, la couleur bleue reparaît avec l'acide sulfurique.	Chauffée avec l'acide nitrique, elle ne bleuit plus par l'acide sulfurique.
Après avoir été mise en contact avec le chlore gazeux, elle bleuit de nouveau par l'acide sulfurique.	Elle verdit au contact du chlore et ne bleuit plus par l'acide sulfurique.

La naphtalase possède d'ailleurs une composition différente. Je n'en avais que 15 centigrammes ; je n'ai pu, par conséquent, répéter l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	87,00	88,80
Hydrogène	4,80	5,10
Oxigène	8,20	6,10
	100,00	100,00

Le résultat calculé l'a été en supposant que cette substance ne renferme pas d'azote, et d'après la formule suivante :

$$C^{40}\ H^{14}\ O,$$

qui représente la nitronaphtalase moins l'acide nitreux.

L'idrialine ne renferme pas d'oxigène. Soupçonnant quelque analogie entre ces deux substances, j'ai cherché quel rapport il pouvait y avoir entre elles. L'idrialine est un hydrogène carboné dont la formule est $C^3\ H$. Si on la multiplie par 13,33, elle donne $C^{40}\ H^{13,33}$, ou bien $C^{40}\ H^{14}$. Si on adopte cette dernière formule, on voit que la naphtalase peut être représentée par de l'oxide d'idrialine.

On peut se rendre compte des produits qui se forment avec la chaux sèche, mais légèrement hydratée, et la nitronaphtalase à l'aide des égalités suivantes.

La nitronaphtalase, considérée comme un nitrite de naphtalase, donne de la naphtalase et du nitrite de chaux :

$$(C^{40}\ H^{14}\ O + Az^2\ O^3) + Ca\ O = C^{40}\ H^{14}\ O + (Az^2\ O^3 + O\ Ca).$$

Considérée comme un amide, elle donne de la naphtaline et du nitrate de chaux.

$$(C^{40} H^{14} + Az^{2} O^{4}) + Ca\,O + H^{2}\,O = C^{40} H^{16} + (Az^{2} O^{5} + O\,Ca).$$

Mais comme la température nécessaire pour opérer ces décompositions est très élevée, on conçoit qu'en présence du carbone on ne peut obtenir de nitrite ni de nitrate; il se forme du carbonate de chaux; alors l'azote mis en liberté se porte sur le radical ($C^{40} H^{14}$) pour lui enlever de l'hydrogène et former de l'ammoniaque qui se dégage, et de là un dépôt de charbon. On conçoit de même qu'on peut avoir un mélange de naphtalase et de naphtaline.

Le dégagement d'ammoniaque m'a porté à supposer l'azote combiné avec l'hydrogène et à exprimer la formule de la nitronaphtalase, ainsi :

$$C^{40} H^{8} O^{4} + H^{6} Az^{2},$$

formule qui rentre dans une théorie que j'exposerai plus bas, et qui représenterait un naphtalosate d'ammoniaque. Chauffé avec la chaux, il se dégagerait de l'ammoniaque, il se formerait un naphtalosate de chaux qui serait décomposé par la chaleur en carbonate de chaux et en un corps pyrogéné dont la formule pourrait être $C^{38} H^{8} O^{2}$ ou $C^{37} H^{8} O$ ou $C^{36} H^{8}$. Ce corps pyrogéné ne serait-il pas l'huile qui accompagne la naphtaline et la naphtalase?

Avec de la nitronaphtalèse, on peut de la même manière se rendre compte des produits que l'on obtient en la chauffant avec de la chaux un peu hydratée. Considérée comme un amide, elle donne de la naphtaline et du nitrate de chaux,

$$(C^{40} H^{12} + A^{4} O^{8}) + H^{4} O^{2} + Ca^{2} O^{2} = C^{40} H^{16} + 2\,(Az^{2} O^{5} + Ca\,O),$$

mais le nitrate de chaux doit se changer en carbon:
et l'azote libre doit former de l'ammoniaque.

Considérée comme un nitrite, elle pourrait don
un nitrite de chaux et un radical hypothétique,
naphtalèse $C^{40} H^{12} O^{2}$; je ne sais si l'huile qui acc
pagne la naphtaline et l'ammoniaque dans cette déc
position, ne le renfermerait pas.

Je terminerai en faisant remarquer que la nitrona
talase et la nitronaphtalèse, considérées comme des
trites, renferment, comme tous ces sels neutres, t
fois plus d'oxigène dans l'acide que dans la base.

Je regrette beaucoup que la petite quantité de ni
naphtalase que j'avais à ma disposition ne m'ait
permis d'examiner l'action de la chaux ou de la ba
anhydre; mais si je puis me procurer une assez gra
quantité de naphtaline j'y reviendrai. Il faut aussi
pérer que M. Mitscherlich qui vient d'annoncer q
allait s'occuper de ce sujet, répandra la lumière sur
objets que je n'ai fait qu'ébaucher.

Je vais maintenant indiquer la manière dont je c
çois la théorie des composés que la naphtaline fo
avec les acides sulfurique et nitrique, le chlore e
brome.

La naphtaline forme un radical à 56 atomes ou
équivalens analogue à l'hydrogène bicarboné. Ce rad
mis en contact avec divers corps, le chlore, le brô
l'acide nitrique, perd de l'hydrogène; mais il ga
toujours en échange un équivalent de chlore, de brô
ou d'oxigène; de sorte que l'on a constamment un
dical renfermant comme la naphtaline 28 équival
dont 20 de carbone et 8 d'hydrogène et de chlore

d'hydrogène et de brôme, ou d'hydrogène et d'oxigène. Ces nouveaux radicaux peuvent tous exister libres ou combinés. L'hydrogène qui a été enlevé se dégage ou reste combiné avec le nouveau radical à l'état d'acide hydrochlorique, d'acide hydrobromique, ou d'eau.

J'appellerai radical *fondamental* la naphtaline, et radicaux *dérivés* ceux auxquels elle donne naissance par ses transformations.

La naphtaline mise en contact avec le brôme dégage de l'acide hydrobromique, et conformément à la théorie des substitutions, l'hydrogène enlevé est remplacé par un équivalent de brôme. On obtient un radical dérivé à 56 atomes, le bromonaphtalase; la formule suivante montre sa composition et sa formation.

$$\underbrace{C^{40}H^{16}}_{\text{naphtaline}} + Br^4 = \underbrace{C^{40}H^{14}Br^2}_{\text{bromonaphtalase.}} + H^2 B^2 \text{ qui se dégage.}$$

Le brôme versé en excès sur la naphtaline ou sur le bromonaphtalase dégage de l'acide hydrobromique, et on obtient un nouveau radical dérivé à 56 atomes, le bromonaphtalèse. La théorie de sa formation est la même que celle du précédent.

$$C^{40}H^{16} + Br^8 = C^{40}H^{12}Br^4 + H^4Br^4 \text{ qui se dégage,}$$

ou

$$\underbrace{C^{40}H^{14}Br^2}_{\text{bromonaphtalase}} + Br^4 = \underbrace{C^{40}H^{12}Br^4}_{\text{bromonaphtalèse.}} + H^2 B^2 \text{ qui se dégage.}$$

Le chlore peut se combiner avec la naphtaline, et former l'hydrochlorate de chloronaphtalase qu'on peut représenter par une des deux formules suivantes qui renferment l'une et l'autre un radical à 56 atomes.

$$(C^{40} H^{16} + Cl^4) \text{ ou } (C^{40} H^{14} Cl^2 + H^2 Cl^2.)$$

Laquelle choisir? L'analogie, ses transformations, et la théorie des substitutions vont nous l'indiquer. Le chlore doit agir comme le brôme, c'est-à-dire enlever de l'hydrogène pour former de l'acide hydrochlorique; il doit de plus remplacer l'hydrogène atome pour atome; ce que la seconde formule fait voir. Mais dans ce cas l'acide hydrochlorique formé au lieu de se dégager comme l'acide hydrobromique, reste combiné avec un nouveau radical dérivé à 56 atomes $C^{40} H^{14} Cl^2$, pour former l'hydrochlorate de chloronaphtalase. J'ai fait voir qu'on pouvait en obtenir ce radical en le distillant avec la potasse. On n'hésitera donc pas à adopter la formule suivante :

$$C^{40} H^{14} Cl^2 + H^2 Cl^2.$$

On obtient une autre combinaison avec le chlore et la naphtaline ou avec l'hydrochlorate de chloronaphtalase qui renferme un nouveau radical dérivé à 56 atomes, et qu'on peut représenter par les deux formules suivantes :

$$(C^{40} H^{16} + Cl^8) \text{ ou } (C^{40} H^{12} Cl^4 + H^4 Cl^4.)$$

Des motifs semblables aux précédens feront adopter la seconde formule ; car par la distillation on peut en chasser H^4 Cl^4, et obtenir le chloronaphtalèse, ou bien enlever H^4 Cl^4 par la potasse, et obtenir le parachloronaphtalèse.

Le radical $C^{40} H^{12} Cl^4$ peut se combiner avec du chlore pour former le perchloronaphtalèse que je représente par la formule suivante :

$$C^{40} H^{12} Cl^4 + Cl^{16}.$$

pourrait conserver des doutes sur cette formule, poser qu'une partie des Cl^{16} y est à l'état d'acide chlorique comme dans cette formule :

$$C^{40}\,H^{4}\,Cl^{12} + H^{4}\,Cl^{4},$$

présente un hydrochlorate d'un radical hypothé- à 56 atomes, le chloronaphtaluse. La théorie des tutions va lever tous ces doutes. S'il y a de l'hy- ne à l'état d'acide hydrochlorique, on peut l'enle- ns substitution. Si, au contraire, il existe seule- dans le radical, on ne pourra l'enlever sans le acer par un équivalent. Or, en traitant le per- naphtalèse par le chlore à chaud, il se dé- Cl^{16}, et on ne chasse 4 atomes d'hydrogène qu'en mplaçant par 4 atomes de chlore. J'ai fait voir tre qu'en traitant le perchloronaphtalèse par la e (1), celle-ci ne lui enlevait pas d'acide hydro-

---

e ferai remarquer que plusieurs corps qui m'avaient paru d'a- ndécomposables par la potasse en dissolution concentrée dans omme l'hydrochlorate de chloronaphtalèse et le nitronaphta- nt été décomposés lorsque je me suis servi de potasse en dis- n dans l'alcool ; et malgré ce que je viens de dire plus haut, je rde pas la formule $C^{40}\,H^{4}\,Cl^{12} + H^{4}\,Cl^{4}$ comme impossible, -dire qu'on pourrait peut-être obtenir le chloronaphtaluse Cl^{12}, radical à 56 atomes, en faisant bouillir le perchloronaph- avec une dissolution alcoolique de potasse. On pourrait alors er la transformation par le chlore en chloronaphtaloses avec la des substitutions, en supposant qu'au moment de la réaction changent leurs 16 atomes $H^{4}\,Cl^{12}$ contre le second membre de nes $H^{4}\,Cl^{4}$. Je ferai encore remarquer d'après MM. Ampéro·et , que si les éthers sulfurique, hydrochlorique, etc., ne sont composés par les sels de baryte et d'argent, cela tient à la fa-

chlorique (1). La formule que j'ai adoptée doit donc être conservée.

Le chloronaphtalèse peut se combiner avec le brôme, et former le bromure de chloronaphtalèse dont je représente la composition par la formule suivante :

$$C^{40}\, H^{12}\, Cl^{4} + Br^{8}.$$

On pourrait encore la traduire par cette formule :

$$C^{40}\, H^{8}\, Br^{8} + H^{4}\, Cl^{4},$$

qui représenterait un hydrochlorate de bromonaphtalose, radical hypothétique que je n'ai pu former avec le brôme et la naphtaline, mais que l'analogie conduit à supposer. Quant à la possibilité d'opérer cette décomposition, je renvoie à ce que j'ai dit dans la note précédente.

Le chloronaphtalèse soumis à l'action du chlore à chaud dégage de l'acide hydrochlorique en changeant 4 atomes d'hydrogène contre 4 atomes de chlore ; on ob-

---

culté non conductrice de l'électricité des carbures d'hydrogène ou des composés qu'ils forment. Je viens de dire que l'hydrochlorate de chloronaphtalèse et le nitronaphtalase se laissaient mieux décomposer par une dissolution alcoolique de potasse que par une dissolution aqueuse : n'a-t-on pas un exemple inverse mais semblable dans le carbonate de plomb qui n'est pas décomposé par une dissolution d'acide acétique dans l'alcool ; cependant on n'hésite pas à regarder ce sel comme une combinaison d'acide carbonique et d'oxide de plomb.

(1) Ce mémoire était imprimé lorsque je me suis aperçu que le perchloronaphtalèse était attaqué par une dissolution concentrée de potasse dans l'alcool ; j'ai obtenu le chloronaphtalose et non le chloronaphtaluse, comme je l'espérais. Cette réaction porte à exprimer la formule du perchloronaphtalèse ainsi : ($C^{40}\, H^{4}\, Cl^{1} + Cl$) + $H\, Cl$, qui représente un hydrochlorate de chlorure analogue à l'hydrochlorate de chlorure de platine.

tient un nouveau radical dérivé à 56 atomes, le chloronaphtalose; la formule suivante indique sa composition et sa préparation :

$$C^{40} H^{16} + Cl^{16} = C^{40} H^{8} Cl^{8} + H^{8} Cl^{8} \text{ qui se dégage,}$$

ou

$$C^{40} H^{12} Cl^{4} + Cl^{8} = \underbrace{C^{40} H^{8} Cl^{8}}_{\text{chloronaphtalose.}} + H^{4} Cl^{4} \text{ qui se dégage.}$$

On ne peut représenter cette formule autrement; par exemple ainsi :

$$C^{40} H^{4} Cl^{4} + H^{4} Cl^{4},$$

parce que celle-ci ne lui permet pas de rester dans la classe des radicaux à 56 atomes, et parce que les transformations ne l'expliquent pas; car on ne peut lui enlever de l'acide hydrochlorique, ni par la distillation, ni par la potasse.

La naphtaline et l'acide nitrique se décomposent mutuellement; il se dégage de l'eau, et on obtient la nitronaphtalase qu'on peut représenter par plusieurs formules :

$$C^{40} H^{14} O + Az^{2} O^{3},$$
$$C^{40} H^{14} + Az^{2} O^{4},$$
$$C^{40} H^{3} O^{4} + H^{2} Az^{2},$$
$$C^{20} H^{16} + C^{20} H^{12} O^{4} Az^{4}.$$

La première formule est conforme à la théorie des substitutions dans sa préparation; car 1 équivalent d'hydrogène y est remplacé par 1 équivalent d'oxigène. On y retrouve toujours un radical à 56 atomes ou mieux à 28 équivalens. On peut isoler ce radical par la chaux; c'est la naphtalase.

La seconde formule fait entrer ce corps dans la classe des amides, puisqu'il peut régénérer la naphtaline sous l'influence des alcalis et de l'eau. Mais tout en le laissant dans la classe des amides, cela ne prouve nullement que les atomes sont disposés ainsi. En outre cette formule n'est pas conforme à la théorie des substitutions.

La troisième formule n'est pas prouvée ; mais elle n'est pas impossible, car la chaux en dégage de l'ammoniaque, et le radical hypothétique (l'acide naphtalosique C^{40} H^{8} O^{4}) est conforme à la théorie des substitutions.

La quatrième représente une combinaison de naphtaline et de nitronaphtalèse. Mais si cette formule est vraie, n'est-il pas évident que l'on doit obtenir, avec la nitronaphtalèse et la chaux, de la naphtalase ? Cependant je n'ai pu en trouver la plus légère trace, quoiqu'il soit si facile d'en découvrir la présence à l'aide de l'acide sulfurique.

J'adopterai donc la première formule qui est encore prouvée d'une manière remarquable par l'action que le chlore et le brôme exercent sur le corps qu'elle représente.

Le chlore le transforme en chloronaphtalose et le brôme en bromonaphtalèse.

Le chlore et le brôme agissent donc sur lui comme sur le nitrite de potasse, en chassant l'acide nitreux sans substitution, et en remplaçant l'atome d'oxigène par 1 équivalent ou 2 atomes.

Par les mêmes raisons et par analogie, je représen

terai la formule de la nitronaphtalèse de la manière suivante :

$$C^{40}\ H^{12}\ O^{2} + 2\ Az^{2}\ O^{3}.$$

et non par $C^{40}\ H^{12} + 2\ Az^{2}\ O^{4}$.

Je ne sais si on peut isoler le radical de la première. La seconde est celle d'un amide. Je terminerai ce mémoire par un tableau des combinaisons de la naphtaline, comparées avec celles de l'hydrogène bicarboné et de la benzine.

Radicaux à 28 équivalens et à 4 volumes.

$C^{40}\ H^{16}$	naphtaline ou naphtalène radical fondamental.
$C^{40}\ H^{16} + S\ O^{3}$	sulfate de naphtalène.
$C^{40}\ H^{14}\ Br^{2}$	bromonaphtalase.
$C^{40}\ H^{12}\ Br^{4}$	bromonaphtalèse.
$C^{40}\ H^{14}\ Cl^{2}$	chloronaphtalase.
$C^{40}\ H^{14}\ Cl^{2} + H^{2}\ Cl^{2}$	hydrochlorate de chloronaphtalase.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4}$	chloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4} + H^{4}\ Cl^{4}$	hydrochlorate de chloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4}$	parachloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4} + Cl^{16}$	perchloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{12}\ Cl^{4} + Br^{8}$	bromure de chloronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{8}\ Cl^{8}$	chloronaphtalose.
$C^{40}\ H^{14}\ O$	naphtalase.
$C^{40}\ H^{14}\ O + Az^{2}\ O^{3}$	nitronaphtalase.
$C^{40}\ H^{12}\ O^{2} + 2\ Az^{2}\ O^{3}$	nitronaphtalèse.
$C^{40}\ H^{14}\ O + S\ O^{3}$	sulfate bleu ?

Radicaux à 18 équivalens et à 4 volumes.

$C^{24} H^{12}$	benzène ou benzine, radical fondamental.
$C^{24} H^{6} Cl^{6} + H^{6} Cl^{6}$ ..	hydrochlorate de chlorobenzène.
$C^{24} H^{10} O + Az^{2} O^{3}$ ..	nitrobenzide.

Radicaux à 8 équivalens et à 4 volumes.

$C^{8} H^{8}$	éthérène, radical fondament.
$C^{8} H^{8} + S O^{3}$	sulfate d'éthérène (éther sulrique).
$C^{8} H^{8} + H^{2} Cl^{2}$ ..	hydrochlorate d'éthérène (éth. hydrochlorique).
$C^{8} H^{6} Cl^{2} + H^{2} Cl^{2}$ ..	hydrochlorate de chloréthérase (liqueur des Holland.).
$C^{8} H^{6} Cl^{2}$	chloréthérase.
$C^{8} Cl^{8}$	chloréthérose (chlorure de carbone).
$C^{8} Cl^{8} + Cl^{4}$	perchloréthérose (sesquichlorure).

Ce tableau représente des formules conformes à la théorie des substitutions et aux réactions; car on peut enlever $H^{2} Cl^{2}$ à la liqueur des Hollandais, et on peut chasser Cl^{4} du sesquichlorure par la chaleur.

De l'examen comparé de ces tableaux je conclus :

1° Qu'avec le chloréthérase et le chlore on fera un corps analogue au perchloronaphtalèse, ou au chloronaphtalose, ou bien on retombera sur le sesquichlorure de carbone ;

2° Qu'avec l'éthérène et de l'acide nitrique on pourra
ire l'analogue de la nitronaphtalase, c'est-à-dire
$H^6\ O + Az^2\ O^3$.

3° Qu'avec les chlorures de naphtaline on pourra
btenir les analogues des deux chlorures de carbone,
'est-à-dire ($C^{40}\ Cl^{16}$) et ($C^{40}\ Cl^{16}\ Cl^8$), et peut-être
 série $C^{40}\ H^4\ X^{12}$.

Sur le Benzoyle et la Benzimide;

PAR M. AUG. LAURENT.

Dans un travail remarquable sur les combinaisons
enzoïques, MM. Wœhler et Liebig ont été conduits à
dmettre l'existence d'un radical qui aurait pour formule
$^{28}\ H^{10}\ O^2$. Ce radical, qu'ils ont nommé benzoyle, n'a
as encore été isolé, quoiqu'on connaisse plusieurs de ses
ombinaisons avec l'hydrogène, l'oxigène, le chlore, etc.,
ui constituent l'essence d'amandes amères, l'acide ben-
oïque, le chlorure de benzoyle, etc.

M. Éd. Laugier m'ayant remis une matière résinoïde,
u'il avait obtenue en distillant de l'essence d'amandes
mères, j'ai trouvé, en l'examinant, de nouvelles com-
inaisons qui se rattachent au benzoyle, et à l'aide des-
uelles je suis parvenu à isoler ce radical. Cette matière
ésinoïde ne s'est formée qu'une seule fois, lorsqu'on a
mployé, dans la rectification de l'essence, de l'eau de
puits au lieu d'eau de Seine; elle a été recueillie dans
les récipiens. Elle renferme au moins trois substances

différentes : 1° une huile, qui renferme de l'essence d'amandes amères; 2° de la benzoïne; 3° un corps cristallisé, que je nomme benzimide. En traitant cette matière par un peu d'alcool bouillant, on dissout l'huile et la benzoïne. La dissolution, par le refroidissement, laisse déposer de la benzimide; on filtre et on concentre la dissolution, la benzoïne cristallise et l'huile reste en partie dans la liqueur. On reprend la benzimide et le résidu par assez d'alcool bouillant pour tout dissoudre; par le refroidissement on obtient des flocons blancs, composés d'aiguilles microscopiques de benzimide. On pourrait encore traiter la matière résinoïde par un peu d'éther, qui dissoudrait l'huile et un peu de benzoïne, et verser sur le résidu assez d'alcool pour tout dissoudre par l'ébullition; la benzamide cristalliserait la première, la benzoïne ensuite. On purifie ces deux substances par de nouvelles cristallisations.

Benzimide.

Est blanche, inodore; elle se présente sous la forme d'une masse floconneuse excessivement légère, un peu nacrée et composée de petites aiguilles ou lamelles. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillans. L'esprit de bois paraît en dissoudre davantage. Chauffée sur un verre de montre, elle entre en fusion, puis elle se volatilise sans se décomposer; par le refroidissement, elle se solidifie, à la température de 167°, en une masse composée de petits mamelons radiés. Si on met le feu à sa vapeur sur une feuille de platine, elle continue à brûler seule avec une flamme rouge, fu-

ligineuse, et elle laisse un résidu brun-noir. L'acide nitrique, concentré et chaud, la dissout facilement, sans dégagement de vapeurs rouges ; l'eau et l'ammoniaque ne la précipitent pas de cette dissolution. Si on la mêle avec un peu d'alcool et d'acide nitrique, et si on chauffe, il se dégage des vapeurs rouges, et, au bout de quelques instans, il se rassemble à la surface de l'acide une huile incolore. Cette huile est plus pesante que l'eau ; chauffée avec une dissolution de potasse, il se dégage une vapeur qui brûle comme l'alcool, et on obtient un sel qui, décomposé par l'acide hydrochlorique, laisse déposer de l'acide benzoïque ; cette huile est donc de l'éther benzoïque. L'acide nitrique, au milieu duquel il s'est formé, laisse dégager de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe avec de la potasse.

L'acide hydrochlorique bouillant dissout la benzimide ; l'eau ni l'ammoniaque ne précipitent cette dissolution.

L'acide sulfurique de Nordhausen froid la dissout en prenant une belle couleur bleu indigo foncé. Mais il faut, pour que cette couleur paraisse, que la benzimide soit parfaitement sèche ; car la présence de l'humidité suffit pour la faire passer au vert-émeraude foncé, puis au jaune. Si on en chauffe un peu dans un tube avec de l'acide sulfurique ordinaire, on obtient d'abord une très belle couleur verte qui ne tarde pas à devenir jaune, puis noir ; alors il se sublime de l'acide benzoïque.

La potasse bouillante ne l'attaque pas ; mais si on la chauffe avec de la potasse en morceaux arrosés de quelques gouttes d'alcool, il se dégage de l'ammoniaque, et on obtient du benzoate de potasse.

La benzimide, soumise à l'analyse, m'a donné, sur

0gr,377
1 ,057 d'acide carboniq. renfermant carbone. 0,29223
0 ,168 d'eau » hydrog. 0,01865
oxigène et azote 0,06612

0,37700

J'ai déterminé l'azote dans une autre analyse; mais, n'ayant pas les instrumens nécessaires pour opérer exactement, je ne puis donner qu'une approximation. J'en ai trouvé environ 7 p. 100.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{28}	1069,88	74,99	74,86
H^{11}	68,64	4,80	4,94
O^{2}	200,00	14,02	13,20
Az	88,51	6,19	7,00
	1427,03	100,00	100,00

La benzimide peut être représentée par du bibenzoate d'ammoniaque qui aurait perdu quatre atomes d'eau;

$$2\, C^{28} H^{10} O^{3} + H^{6} Az - H^{4} O^{2},$$

c'est-à-dire, par un atome de benzoyle combiné avec un nouvel amide ou imide renfermant moins d'hydrogène que l'amide ordinaire.

$$C^{28} H^{10} O^{2} + H\, Az.$$

Il est alors facile de concevoir la formation de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque, qui a lieu par suite de la décomposition de deux atomes d'eau lorsqu'on chauffe

a benzimide avec de la potasse ou de l'acide sulfurique; on a en effet,

1° Par l'acide sulfurique :

$$(C^{28} H^{10} O^{2} + H Az) + H^{2} O + \frac{1}{2} S O^{3} = \frac{1}{2} (S O^{3} + H^{6} Az^{2}) + C^{28} H^{10} O^{3}.$$

2° Par la potasse :

$$(C^{28} H^{10} O^{2} + H Az) + (H^{2} O + O K) = (C^{28} H^{10} O^{3} + O K) + H^{3} Az).$$

3° Par l'acide nitrique et l'alcool :

$$(C^{28} H^{10} O^{2} + H Az + \frac{1}{2} Az^{2} O^{5} + (H^{8} C^{8} + H^{4} O^{2}) = \underbrace{(C^{28} H^{10} O^{3} + H^{8} C^{8} + H^{2} O)}_{\text{éther benzoïque}} + \frac{1}{2} (Az^{2} O^{5} + H^{6} Az^{2}).$$

MM. Wœhler et Liebig ont fait connaître un composé analogue, la benzamide; mais elle correspond au benzoate neutre d'ammoniaque. L'acide benzoïque est donc jusqu'à présent le seul qui donne deux amides. C'est sans doute trop se presser que de tirer de ce fait la conclusion suivante : les sels ammoniacaux peuvent donner naissance à deux amides; les uns renferment l'azoture d'hydrogène $H^{4} Az^{2}$, et correspondent aux sels neutres comme l'oxamide, la benzamide; les autres renferment le biazoture d'hydrogène $H Az$, et correspondent aux bisels, comme la succinimide et la benzimide.

La Benzoïne.

A déjà été reconnue dans l'essence d'amandes amères, et on peut l'obtenir facilement en mettant cette huile en contact avec la potasse.

Celle que j'ai obtenue fondait à 112° au lieu de 12 comme la benzoïne préparée par la potasse. Cette diff rence tient probablement à la présence d'un peu d'huil dont je n'ai pas cherché à la débarrasser compléteme parce que j'en avais trop peu.

Tenant beaucoup à connaître la nature de cette su stance, puisque c'est avec elle que j'ai préparé le be zoyle, j'en ai fait l'analyse, et j'ai obtenu les résult suivans :

0gr,450 benzoïne,			
1 ,280 d'acide carboniq. renfermant		carbone	0,353
0 ,234 d'eau	»	hydrog.	0,025
		oxigène	0,070
			0,450

Ils conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé
C^{28}	1069,88	79,4	78,652
H^{12}	75,00	5,6	5,772
O^{2}	200,00	15,0	15,577
	1344,88	100,0	100,000

Ces nombres s'accordent avec ceux qui ont été donn par MM. Wœhler et Liebig, qui ont fait voir que corps était isomère avec l'hydrure de benzoyle.

Benzoyle.

Désirant savoir si la benzoïne différait de l'hydrure benzoyle par l'arrangement de ses atomes ou par la condensation, c'est-à-dire, par sa capacité de saturati j'y ai fait passer un courant de chlore, en ayant soin

a tenir en fusion pendant que ce gaz se dégageait. Il y eu formation d'acide hydrochlorique et production 'un nouveau corps, le benzoyle. Pour purifier celui-ci, e l'ai dissous dans l'alcool et je l'ai fait cristalliser. Il ossède les propriétés suivantes : il est légèrement jau-iâtre, peut-être incolore, inodore, insipide, insoluble lans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, qui l'a-andonnent par l'évaporation spontanée, sous la forme le beaux prismes à six pans réguliers, dont tous les ıngles sont de 120° ; ils sont terminés par des sommets ı 3 faces pentagonales. Ils appartiennent donc au sys-ème rhomboédrique. Leur cassure est vitreuse ; mâchés, ls produisent une sensation désagréable, semblable à elle qu'on éprouve avec le soufre. Quelques uns pré-entent un accident assez singulier ; ils sont percés sui-ant leur axe d'un trou polyédrique, ayant ses faces pa-allèles aux pans du prisme (1). Il est fusible et volatil ans décomposition. Par le refroidissement, il se soli-lifie, entre 90° et 92°, en une masse fibreuse.

Ayant fait bouillir quelques centigrammes de ce corps ıvec l'acide nitrique, il s'est réuni à la surface de l'acide n une goutte huileuse, qui est restée liquide un quart l'heure après le refroidissement ; et, lorsque j'ai voulu 'enlever pour l'examiner, il s'est solidifié brusquement, ans avoir subi d'altération. Il est remarquable de voir

---

(1) Depuis, j'ai remarqué la même chose dans des cristaux de ni-rate de potasse obtenus dans une préparation de bichrômate ; les rous étaient remplis du liquide dans lequel le cristal s'était formé. Je ne rappelle aussi avoir vu, dans le tas de scories des usines de Frey-berg. des tubes creux prismatiques à 6 faces d'oxisulfure de zinc, à ce que je crois.

qu'un corps, qui cristallise subitement à 92°, puisse rester en petite quantité liquide jusqu'à 20° ou 25°. J'ai déjà vu la même chose sur la nitronaphtalase; mais la différence de temps et de température n'était pas aussi grande. Chauffé sur une feuille de platine, il s'enflamme et continue à brûler seul avec une flamme rouge et fuligineuse, sans laisser de résidu.

L'acide sulfurique chaud le dissout et l'eau le précipite de cette dissolution. Chauffé avec du potassium, il fond et paraît s'altérer un peu; en augmentant la température, il y a dégagement de lumière, accompagnée d'une vapeur violette, et dépôt de charbon. La potasse en dissolution dans l'eau et bouillante, ne l'altère pas mais si on se sert d'une dissolution alcoolique, celle-ci prend la couleur de la teinture de tournesol; elle disparaît en prolongeant l'ébullition. L'eau que l'on y verse ensuite ne précipite rien. Si on évapore la dissolution à sec, on obtient un sel qui, mis en contact avec un excès d'acide sulfurique concentré, s'y dissout en prenant une couleur rose de la plus grande beauté et dont la nuance est comparable à celle de la laque carminée. Si on étend l'acide avec un peu d'eau, la couleur disparaît, et il se réunit à la surface du liquide une huile incolore qui ne tarde pas à cristalliser. C'est cette matière cristalline qui devient rose par le contact de l'acide sulfurique. Lorsqu'on la chauffe seule, elle devient également rose, puis elle brunit et se décompose. Pour m'assurer si le benzoyle renfermait du chlore, j'en ai fait passer sur de la chaux chauffée au rouge : il s'est formé du carbonate de chaux accompagné d'un léger dépôt de charbon, et il s'est dégagé une matière huileuse. La chaux, traitée par l'acid

nitrique, n'a pas donné de précipité avec le nitrate d'argent. Je l'ai analysé et j'ai obtenu, sur

I. $0^{gr},500$

1 ,458	d'acide carbon. renferm.	carbone	0,402150
0 ,221	d'eau »	hydrog.	0,024531
		oxigène	0,073319
			0,500000

II. $0^{gr},500$

1,461	d'acide carbonique renferm.	carbone	0,40397
0,221	d'eau »	hydrog.	0,02386
		oxigène	0,07217
			0,50000

ce qui conduit à la formule suivante :

			Trouvé.	
		Calculé.	I.	II.
C^{28}.....	1069,88	80,32	80,43	80,79
H^{10}....	62,40	4,68	4,91	4,77
O^{2}.....	200,00	15,00	15,66	14,44
	1332,28	100,00	100,00	100,00

qui est celle du radical benzoyle.

Puisque le chlore enlève deux atomes d'hydrogène à la benzoïne sans substitution, il faut que, dans ce corps, les atomes soient disposés dans un ordre différent de celui de l'hydrure de benzoyle; et si on applique les deux lois suivantes, que M. Dumas a établies dans sa théorie des substitutions, il sera facile de démêler cet arrangement :

1re Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action

du chlore, par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore ;

2e Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace.

Puisque la benzoïne perd deux atomes d'hydrogène sans substitution, ils doivent y être à l'état d'eau combinée avec un nouveau radical $C^{28}\ H^{10}\ O$.

Les deux équations suivantes montrent quelle est l'action du chlore sur la benzoïne et l'hydrure de benzoyle.

$$\underbrace{(C^{28}H^{10}O^{2}+H^{2})}_{\text{hydrure.}}+Cl^{4}=\underbrace{(C^{28}H^{20}O^{2}+Cl^{2})}_{\text{chlorure de benzoyle.}}+H^{2}Cl^{2}.$$

$$\underbrace{(C^{28}H^{10}O+H^{2}O)}_{\text{benzoïne.}}+Cl^{2}=\underbrace{(C^{28}H^{10}O+O)}_{\text{benzoyle.}}+H^{2}Cl^{2}.$$

On pourrait en conclure que le corps que j'ai obtenu n'est pas le benzoyle, mais son isomère, et qu'on doit le représenter par la formule suivante :

$$C^{28}\ H^{10}\ O+O.$$

Mais rien n'empêche que l'oxigène de l'eau passe dans le radical, puisque l'on voit la benzoïne, traitée par la potasse, donner de l'acide benzoïque.

Je manque de renseignemens pour expliquer la formation de la benzimide et de la benzoïne dans la préparation de l'essence d'amandes amères. L'équation suivante fait voir que cette essence peut se représenter par de la benzoïne, de la benzimide et de l'hydrogène carboné, qui pourrait passer à l'état d'alcool, ou d'éther benzoïque, ou se dégager; mais rien ne prouve qu'il en soit ainsi, et on ne conçoit pas comment de l'eau chargée de sulfate ou

de carbonate de chaux pourrait opérer cette transformation :

$$2(\underbrace{C^{28} H^{12} O^2 + C Az^{1/2} H^{1/2}}_{\text{essence.}}) = (\underbrace{C^{28} H^{10} O^2 + H^2}_{\text{benzoïne.}}) + (\underbrace{C^{28} H^{10} O^2 + H Az}_{\text{benzimide.}}) + H^2 C^2.$$

Action des Acides étendus sur le Sucre;

PAR M. MALAGUTI,

Chimiste attaché au laboratoire de recherches de la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

On n'a jamais étudié sous un point de vue général l'action des acides sur le sucre. Les ouvrages de chimie, qui rassemblent les faits pour les généraliser, ne parlent que de l'action partielle de quelques acides : Que l'acide nitrique, par exemple, change le sucre d'abord en acide oxalhydrique, ensuite en acide oxalique; que l'acide sulfurique étendu change, à froid, le sucre de canne en sucre de raisin ; que les acides hydrochlorique et sulfurique décomposent, à chaud, le sucre de canne, et produisent de l'acide ulmique ; que l'acide arsénique colore une dissolution de sucre en rouge d'abord, ensuite en pourpre et en brun; enfin, quelques acides organiques, par leur action, ôtent au sucre la propriété de cristalliser, même après qu'on les a neutralisés.

Je me propose de prouver, qu'en général, les acides étendus, même très étendus, sous l'influence d'une tem-

pérature qui peut ne pas dépasser + 95° centig., agissent d'une manière identique sur le sucre de canne, et que le résultat toujours uniforme de leur action peut être exprimé par de l'acide ulmique et formique, s'il y a présence d'air atmosphérique, et par de l'acide ulmique seulement, s'il n'y a pas d'air atmosphérique.

En faisant des expériences pour connaître la nature du précipité qui se forme lorsqu'on fait bouillir du nitrate d'argent avec une dissolution de sucre, je remarquai, que même après avoir séparé assez de précipité pour obtenir, par la calcination, tout l'argent qui se trouvait dans le nitrate employé, j'obtenais toujours, par l'ébullition, un précipité à la vérité différent du premier, et, de plus, les vapeurs qui s'échappaient du matras avaient une odeur particulière. Il me fut facile de conclure, que la cause du dernier précipité n'était nullement due au nitrate d'argent, mais bien à l'acide nitrique, et que celui-ci, tout en agissant, n'était point décomposé, car le précipité était au delà de toute proportion avec l'acide nitrique du nitrate d'argent décomposé.

Cette singulière et nouvelle action de l'acide nitrique sur le sucre m'engagea à faire une expérience directe. Je mis dans un matras 4 grammes d'acide nitrique concentré, et une dissolution faite avec 50 gram. de sucre et 150 gram. d'eau distillée; j'adaptai au col du matras, plongé dans un bain d'eau, un long tube vertical, plié en zig-zag, et abrité des vapeurs du bain par un écran, afin que tout ce qui pouvait s'évaporer de l'intérieur du matras se condensât et y retombât. Au bout de 15 heures environ d'ébullition, la dissolution s'était colorée en rouge foncé, et tenait en suspension une matière noi-

tre, qui, regardée par réflexion, se présentait en par-
: sous la forme de petites paillettes miroitantes : en
rtie, dis-je, car il y avait une partie de la matière qui
ait un aspect terne et tout à fait pulvérulent. L'ébul-
ion fut continuée pendant 80 heures. La dissolution
it d'un rouge très foncé, sentait les fourmis, et le
pôt était abondant. Je séparai, par la filtration, le
pôt noirâtre, et par la distillation au bain-marie, une
queur acide. Le dépôt noirâtre se dissolvait en partie
ns l'ammoniaque. La partie soluble avait tous les ca-
:tères de l'acide ulmique, ce qui fut confirmé par
nalyse : la partie insoluble n'avait aucun caractère
llant. Dans la liqueur distillée, je reconnus facilement
:ide formique.

Je me propose d'appeler *ulmin*, la matière noire inso-
ile dans l'ammoniaque, et ceci pour faciliter l'intel-
ence de ce mémoire, et non pas pour lui imposer un
eil nom.

La difficulté de constater si l'acide nitrique se trou-
t encore en totalité après l'expérience, ébranlait ma
viction sur la passivité du rôle de l'acide nitrique.
illeurs ne comptant pas beaucoup sur les actions spé-
iques, je conçus l'idée que d'autres acides agiraient de
même manière que l'acide nitrique. J'essayai avec l'a-
le sulfurique dans les mêmes circonstances, et l'essai
t tout le succès que je pouvais désirer. Les acides hy-
ochlorique, phosphorique, phosphoreux, arsenique,
énieux, oxalique, tartrique, racémique, citrique,
alhydrique, donnèrent le même résultat. Je ne re-
rquai d'autre différence, qu'autant que l'énergie ou
puissance des acides diminuait, il fallait augmenter

la proportion de l'acide ; mais dans le but de ne pas obligé à perdre un temps considérable, car le rést était toujours le même avec une faible proportion c acide un peu énergique. Une plus ou moins gra quantité d'acide agira plus tôt ou plus tard, mais agira toujours.

0,372 gram. acide sulfurique réel, dans une diss tion de 100 gram. sucre et 300 gram. d'eau, ont c mencé à produire un dépôt, après 35 heures d'ébullit

2,399 gram. acide sulfurique réel ont agi a 14 ½ heures d'ébullition.

6,210 gram. ont agi après 9 heures.

14,746 gram. ont agi après 2 heures.

J'ai trouvé, par l'expérience, que pour avoir un c mencement d'action, dans le même laps de temps, des acides d'une force différente, il faut augment quantité de l'acide moins puissant, en telle propor qu'en supposant les acides essayés divisés en trois s de force décroissante, on aurait à peu près le raj : 1 : 10 : 16. A la première série appartiennen acides sulfurique, hydrochlorique, nitrique ; à l conde, les acides oxalique, tartrique, racémique trique, oxalhydrique ; à la troisième, les acides p phorique, phosphoreux, arsénique, arsénieux.

C'est avec l'acide sulfurique et l'acide hydrochlori que j'ai constaté d'une manière absolue, que les a se trouvaient en entier dans la dissolution après l'e rience. J'avais fait bouillir au bain-marie, pendai heures, deux dissolutions de 50 gram. de sucı 150 gram. d'eau chacune ; l'une des deux dissolu contenait 2,659 gram. d'acide sulfurique réel ; l'

[redacted]

,072 gram. d'acide hydrochlorique réel. Après avoir éparé, par la filtration, le dépôt noir, je traitai celle es deux dissolutions qui contenait l'acide hydrochlorique, par du nitrate d'argent, et l'autre par du nitrate e baryte. Je jetai sur un filtre les deux précipités, je s lavai d'abord à l'acide nitrique étendu, ensuite à eau bouillante. Le chlorure d'argent était équivalent 1,997 gram. acide hydrochlorique, et le sulfate de aryte renfermait 2,587 gram. acide sulfurique. La différence est trop petite pour ne pas être attribuée à une rreur de manipulation.

La lucidité de cette expérience, et l'identité du résultat, malgré la différence des acides, permettent d'admettre, que tous les acides n'agissent, dans ces circonstances, que par leur présence matérielle.

Il aurait fallu trop de temps pour essayer avec tous s acides; mais je pense qu'un fait qui est constant avec ne douzaine d'acides, peut être généralisé, sauf l'inuence que pourrait exercer sur le résultat le peu de abilité de l'acide employé.

Mais si l'acide n'entre pour rien dans cette transforation du sucre, il faudra que l'eau ou l'air y entrent, r on peut s'expliquer l'action passive d'un acide, rsqu'il s'agit de convertir le sucre en acide ulmique, uisque ces deux corps ont la même expression élémenire, à de l'eau près, comme cela est rendu évident ar l'égalité suivante :

Sucre.		Acide ulmique.		Eau.
$C^{12} H^{22} O^{11}$	$=$	$C^{12} H^{12} O^{6}$	$+$	$5(O H^{2})$;

mais on ne peut pas s'en rendre compte, quand il

s'agit de transformer du sucre en acide formique. Ici i
y a oxigénation, comme cela est encore démontré pa
l'égalité suivante :

$$\underset{\text{Sucre.}}{(C^{12}\ H^{22}\ O^{11})} + O^{12} = \underset{\text{Acide formique.}}{6(C^{2}\ H^{2}\ O^{3})} + \underset{\text{Eau.}}{5(O\ H^{2})}.$$

Les deux expériences suivantes vont résoudre cett
question.

Je disposai un appareil de manière que son atmosphèr
intérieure fût constamment formée d'acide carboniqu
Dans l'appareil il y avait une dissolution de sucre ac
dulée. Après 15 heures d'ébullition, il y eut dépôt d'a
cide ulmique et d'ulmin, et, après 30 heures, on n
trouva pas assez d'acide formique pour être décélé p
les réactifs, tandis qu'en présence de l'air atmosph
rique, l'apparition de l'acide formique a lieu quelqu
heures après l'apparition de l'acide ulmique.

L'autre expérience consistait en un appareil dispo
de façon à pouvoir analyser à volonté l'air atmosphériq
qui se trouvait constamment dans l'intérieur de l'app
reil. Il s'agissait d'un matras, dont le col était muni d'
tube recourbé de manière à monter dans le haut d'u
cloche à robinet, contenant de l'air; la cloche nage
dans une éprouvette remplie de mercure : c'était
gazomètre de Gay Lussac. J'avais soin d'analyser un p
d'air du gazomètre tous les jours après l'ébullition, c
était ordinairement de 6 heures. J'avais déjà fait s
analyses, la décomposition du sucre était fort avancé
et je n'avais pas retrouvé la moindre trace d'hydrogèn
mais bien une diminution progressive d'oxigène.

L'eau et l'acide n'étaient donc pour rien dans la f

de l'acide formique, mais l'air atmosphérique en seule cause, sous l'influence de l'acide.

ie restait à faire deux recherches. Connaître la sition chimique de l'ulmin, et constater si quelre produit était échappé à mes observations.

min dont je me suis servi dans mes analyses a été é en différentes occasions; et comme j'ai pu remaru'il est très difficile de le débarrasser complétec l'ammoniaque qui a servi à le séparer de l'acide ie, j'en ai fait la séparation par la potasse; je l'ai ar décantation, à l'eau pure d'abord, ensuite à iguisée d'acide sulfurique, et encore avec de l'eau s'il y restait du sel de potasse, malgré les lavages. vais en déduire la quantité en en brûlant un poids

noyenne de trois analyses par l'oxide de cuivre a :

Hydrogène........	4,72
Carbone..........	57,39
Oxigène..........	37,89
	100,00

analyses donnent la formule H^2 C^2 O^1. Si on c le poids d'après la composition atomique, on : pour 100 parties :

Hydrogène........	4,69
Carbone..........	57,64
Oxigène..........	37,67
	100,00

Plus tard je reviendrai sur cette matière, dont composition est identique avec celle de l'acide ulmiqu

J'avais épuisé toutes les ressources que les réacti pouvaient me donner pour découvrir quelqu'autre pr duit, outre ceux que j'avais déjà remarqués. Néanmoi je voulus essayer une expérience décisive.

Tout ce qui n'était ni acide formique, ni acide ulm que, ni ulmin, devait être du sucre modifié, rendu i cristallisable même, mais toujours du sucre fermente cible; je me proposai d'en doser la quantité qui ne transformait pas après une longue ébullition dans l'e acidulée par l'acide carbonique, qui se serait dégagé p suite de la fermentation, et d'en chercher la différen dans les produits obtenus. De cette manière, je ne pa venais pas seulement à doser la quantité relative d produits connus, mais aussi je pouvais avoir un ind de l'existence ou de la non-existence de quelqu'au substance qui me fût échappée.

Je montai un appareil au bain-marie, disposé manière à condenser les vapeurs de l'intérieur du matr où se trouvait une dissolution de 40 gram. sucre cand 120 gram. d'eau distillée, et 2 gram. acide sulfuriq réel. Après 84 heures d'ébullition, j'obtins, par filt tion, une quantité assez considérable d'ulmin et d'aci ulmique. Je versai dans la dissolution filtrée un excès bouillie de carbonate de baryte artificiel, et j'eus ai le sucre non transformé, et l'acide formique en par sous la forme de formiate de baryte. Avec de l'acide su furique étendu, je précipitai toute la baryte du formia ayant un soin scrupuleux de ne pas verser un excès d cide sulfurique. Je distillai, et comme je n'avais pa

aindre l'action d'aucun acide sur le sucre non transrmé (outre celle de l'acide formique même, qui diinuait à mesure que la distillation avançait), j'ajoutai e l'eau au liquide, et je distillai jusqu'à ce que toute action acide, soit de la liqueur qui distillait, soit du ésidu, fût terminée. Le liquide distillé fut saturé avec u carbonate de soude concentré, et bouilli avec une issolution de chlorure de mercure. L'acide carbonique ui se dégage, et qui fut changé par une dissolution de hlorure de barium ammoniacal en carbonate de baryte, lonna 23,724 gram. de ce sel, ce qui équivaut à ,470 gram. carbone, et à 4,473 gram. acide formique nhydre.

La moitié du résidu de la distillation, qui contenait le sucre non transformé, fut mise à fermenter, et l'aide carbonique dégagé donna, par le calcul, 9,362 ucre candi, qui, multiplié par 2, donne 18,724.

Le dépôt noirâtre, composé d'ulmin et d'acide ulmiue, et qui avait été réuni sur un filtre, fut desséché + 100 centigrades (100 degrés n'étant pas suffisans our le débarrasser de toute l'eau hygrométrique). Il esait 13,011 gram., équivalant à 7,499 gram. carbone.

Il me reste maintenant à chercher 21,276 gram. sucre andi, soustraits aux 40 gram. soumis à l'expérience, dans les quantités trouvées d'acide formique, d'acide ulmique et d'ulmin. Mon but est de trouver le carbone de ces trois produits, et de le comparer à celui du sucre disparu.

4,473 gr.	acide formique.......	=	carbone	1,470
13,011 gr.	acide ulmique et ulmin	=	»	7,499
				8,969
21,276 gr.	sucre candi..........	=	carbone	9,058

Une différence en moins est inévitable, si on considère d'abord que l'acide ulmique est légèrement soluble; ensuite le procédé a exigé trop de manipulations, pour ne pas admettre une perte encore plus considérable.

Cette dernière expérience m'a prouvé, à l'évidence, qu'après l'action prolongée des acides étendus sur le sucre, tout ce qui n'est pas acide formique, ni acide ulmique, ni ulmin, est absolument du sucre.

Maintenant que les faits sont là, il est facile de formuler une théorie, autant que possible débarrassée d'hypothèses.

Mais avant tout, je m'empresse de faire remarquer, qu'effectivement ce n'est pas sur du sucre de canne que les acides agissent, mais bien sur du sucre de raisin.

En effet, un indice d'action n'est jamais sensible qu'au bout de 15 à 20 heures; et c'est justement après une ébullition de 15 à 20 heures que le sucre de canne commence à perdre de sa force polarisante, c'est-à-dire, il commence à s'altérer et devenir sucre incristallisable et sucre de raisin.

Ce fait fut observé, il y a trois ans, par M. Pelouze et moi. Nous parvînmes, à l'aide d'une très longue ébullition dans l'eau, à changer une certaine quantité de sucre de canne en sucre de raisin, très bien cristallisé et en sucre incristallisable. Si on ajoute, qu'à l'action

de l'eau est unie celle d'un acide, quoique faible, ce ne sera pas trop hasarder, si on admet qu'après ce temps d'ébullition, le sucre de canne commence à se transformer en sucre de raisin. J'ai encore remarqué que, dans les premiers jours d'action, le dépôt d'ulmin et d'acide ulmique est moins abondant que les jours successifs, ce qui prouverait que plus il y a de sucre de raisin, plus il y a de prise pour l'acide. En outre, la présence de l'acide formique doit elle-même influer, soit sur la plus prompte transformation du sucre de canne en sucre de raisin, soit sur la transformation de celui-ci en acide ulmique et formique. C'est ici que j'insiste pour faire remarquer la singularité de l'action des acides sur le sucre de canne. D'abord, par l'ébullition, ils font que l'eau se combine avec lui, et on a du sucre de raisin; ensuite ils lui en enlèvent, et on a de l'acide ulmique. Enfin, rien ne prouve mieux que les acides agissent sur le sucre de raisin, et non sur le sucre de canne, que l'ébullition d'une dissolution de sucre de raisin avec une petite quantité d'un acide : au bout de très peu de temps, on commence à voir le dépôt d'ulmin et d'acide ulmique. Et, en effet, dans mes expériences, j'aurais donné la préférence au sucre de raisin, si j'avais pu compter sur sa pureté.

Le rapport qui existe entre la quantité trouvée des produits, donne justement l'égalité suivante :

Sucre de raisin.

$$5(C^{12}H^{28}O^{14})+6O=\begin{cases}1(C^{30}H^{20}O^{15})=\text{ac. ulmique.}\\3(C^{2}H^{2}O^{3})=\text{ac. formiq.}\\24(H^{2}O)=\text{eau.}\end{cases}$$

En effet, 13,011 acide ulmique et ulmin, est à 4,473

acide formique, comme un atome du premier est à trois atomes du second.

On doit donc admettre théoriquement, que les acides étendus agissent uniformément sur le sucre de canne, en le transformant d'abord en sucre de raisin, ensuite en acide ulmique, et (s'il y a de l'air atmosphérique) en acide formique. Je ne puis rien dire d'après l'expérience, mais je suppose que les acides faibles agissent de la même manière sur la gomme et l'amidon. La gomme, d'après les expériences de MM. Biot et Persoz, se change en sucre fermentescible, par l'action des acides faibles; on sait que l'eau seule peut transformer l'amidon en sucre de raisin.

Pour augmenter l'importance de cette action générale des acides très faibles, j'ajouterai qu'une action semblable a lieu même à froid. Une dissolution de sucre, légèrement acidulée, qui avait été bouillie, et qui avait déjà subi un commencement de la tranformation ordinaire, a été filtrée par double filtre, étendue d'eau, et gardée à la température ordinaire. Il s'est formé, longtemps après, un dépôt d'acide ulmique sans ulmin, en petites paillettes entièrement solubles dans les alcalis, et de l'acide formique.

Il faut que je fasse connaître un fait qui, jusqu'à présent, n'a pas été remarqué par les chimistes, et qui explique la présence de l'ulmin là où il y a action des acides sur le sucre à une température élevée, tandis qu'il n'y a pas d'ulmin, quand il y a action des acides sur le sucre à la température ordinaire; ce fait expliquera aussi pourquoi, dans mes calculs, j'ai toujours considéré l'ulmin comme autant d'acide ulmique.

Quand on fait bouillir dans l'eau, au bain-marie, pendant très long-temps, de l'acide ulmique, préalablement desséché, il finit par devenir insoluble dans les alcalis. Si l'acide ulmique n'a pas été desséché en quelques heures d'ébullition, il devient également insoluble dans les alcalis. Si l'acide ulmique, avant l'ébullition, était en paillettes, après l'ébullition il devient pulvérulent. Analyse-t-on cet acide ulmique insoluble, on le trouve composé comme l'acide ulmique ordinaire. C'est donc cet acide ulmique, rendu insoluble par l'ébullition, que j'appelle ulmin, qu'on trouve toujours avec l'acide ulmique ordinaire, lors de l'action à chaud des acides sur le sucre, et qui est l'effet de l'action de l'eau à la température du bain-marie sur l'acide ulmique. Ce fait paraîtrait fortifier l'opinion d'un naturaliste distingué, qui pense que l'acide ulmique n'est point un acide, mais bien un mélange de charbon avec l'acide qui a servi à le précipiter de la dissolution alcaline qui le tenait en suspension. En empruntant à ce savant sa manière de voir, on dirait qu'une fois que le charbon ou le prétendu acide ulmique a été dépouillé par l'ébullition de l'acide avec lequel il était mêlé, il perd l'acidité qu'on lui attribue, car il est réduit à son état naturel de charbon.

Je ne suis pas de cet avis-là, et je préfère, dans cette insolubilité de l'acide ulmique après l'ébullition, voir un nouvel arrangement de molécules. Car, comment se ferait-il que ce charbon mêlé d'acide contînt toujours la même quantité d'eau, ou, si on veut, la même quantité d'oxigène et d'hydrogène? Si c'était de l'eau, condensée par la porosité du charbon, je pense qu'elle dé-

vrait être variable à l'analyse, suivant la température laquelle on l'a exposée. En partant de + 110 jusqu + 200, j'y ai toujours trouvé la même composition chi mique, et je n'ai p[illegible]emarqué le moindre dégagemen d'eau. D'ailleurs, si l'acide ulmique était du charbo mêlé d'impuretés, comment l'obtiendrait-on en pail lettes, ayant, comme je l'ai pu constater moi-même, toujours la même capacité de saturation? J'obtiens de masses d'acide ulmique là où il n'y a qu'une quantité à peine appréciable d'un acide quelconque. Or, si la quantité d'alcali saturée par mon acide ulmique (en faisant même abstraction de la capacité constante de saturation) tenait à l'acide qui lui est mêlé, de deux choses l'une, ou il faudrait que je ne trouvasse plus la même quantité d'acide qui était en contact avec l'acide ulmique, ce qui est démenti par l'expérience, ou bien il faudrait que ce charbon eût la propriété, sans être un acide, de neutraliser une quantité quelconque d'alcali. Enfin (et voilà encore un nouveau fait), si on fait bouillir long-temps une dissolution de sucre, à l'abri de l'air, avec une petite quantité de potasse, il arrivera un moment où on ne trouvera plus de potasse libre dans la dissolution, car elle est neutralisée par de l'acide ulmique : si on fait l'expérience au contact de l'air, on trouvera aussi du formiate de potasse. Comment expliquerait-on la neutralisation de la potasse, sans accorder un pouvoir neutralisant à ce charbon, considéré généralement comme un acide? Je suis bien aise de faire connaître cette identité d'action entre les alcalis et les acides sur le sucre, car ceci me prête une occasion pour annoncer un travail qui m'occupe depuis long-temps, tendant à déterminer le

:irconstances dans lesquelles l'action des acides et des ılcalis sur les corps organiques est la même.

Polydore Boullay a donné une analyse de l'acide ulnique et sa capacité de saturation. L'une et l'autre ont ·té mises en doute. Je me suis cru dans des circonstances ıvorables pour répéter les expériences qu'on a contestées ce chimiste.

L'acide ulmique dont je me suis servi, soit dans l'aalyse, soit dans la recherche de la capacité de saturaion, était en paillettes, et avait été obtenu, par l'action froid, d'un acide sur le sucre, préalablement bouilli vec le même acide. Cet acide ulmique était entièrement oluble dans les alcalis, et ne laissait pas la moindre trace le résidu par la calcination.

La moyenne de trois analyses faites sur de l'acide ılmique pur, desséché dans un courant d'air sec, à + 110° centigrades, a donné :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Hydrogène...	4,76	H^2....	4,70
Carbone.....	57,48	C^2....	57,64
Oxigène.....	37,76	O^1....	37,66
	100,00		100,00

0,408 ulmate d'argent ont laissé, par la calcination, 0,100 argent métallique.

0,671 en ont laissé 0,162.

0,538 ulmate de cuivre ont laissé 0,059 oxide cuivrique.

0,821 en ont laissé 0,089.

D'après ces quatre expériences, la capacité de satu-

ration de l'acide ulmique en paillettes, tiré du sucre, est 2,510, c'est-à-dire $\frac{1}{11}$ de l'oxigène de l'acide.

Avant de me résumer, j'indiquerai un procédé pour obtenir l'acide ulmique, qui est très économique et d'une exécution assez rapide. On fait bouillir dans un vase une dissolution de sucre dans l'eau avec de l'acide sulfurique (10 sucre, 30 eau, 1 acide sulfurique concentré). Après environ trois quarts d'heure d'ébullition, il se formera à la surface une écume qu'on enlève avec une écumoire : dans quelques minutes il s'en formera de la nouvelle ; on l'enlève également, et ainsi de suite. Cette écume n'est autre chose que de l'acide ulmique et très peu d'ulmin, qu'on sépare par l'ammoniaque. Il faut ajouter de l'eau de temps en temps, pour remplacer celle qui s'est évaporée.

De tout ce qui est contenu dans ce mémoire, je crois pouvoir conclure,

1° Qu'en général, les acides, soit organiques, soit inorganiques, plus ou moins étendus, et même concidérablement étendus, agissent, sous l'influence de la chaleur, de la même manière sur le sucre de canne. Celui-ci est d'abord transformé en sucre de raisin, ensuite en acide ulmique, et (s'il y a de l'air atmosphérique) en acide formique ;

2° Que, lorsque le sucre de canne est transformé en sucre de raisin, l'action des acides a lieu même à la température ordinaire ;

3° Que la moindre quantité d'un acide agit de la même manière, mais plus lentement. Un acide moins étendu agira plus vite qu'un acide plus étendu ;

4° Que les acides étendus, sous l'influence de l'air

ıtmosphérique, ne peuvent pas transformer le sucre en ıcide formique;

5° Que l'action des alcalis sur le sucre est identique vec celle des acides.

En terminant ce mémoire, je crois devoir insister ır la méthode que j'ai suivie dans mes expériences, our connaître tous les produits de l'action des acides ır le sucre. Ce n'est qu'après en avoir déterminé la ıantité, et l'avoir comparée avec celle de la matière ıployée, que j'ai cru qu'il m'était possible d'établir ıe équation convaincante, ou dépourvue de chances ;rreur; car, en effet, il aurait pu se faire que des oduits eussent échappé à l'investigation des agens chiıques, et que j'eusse cru avoir fait un travail complet, ısqu'il n'aurait été qu'ébauché.

---

echerches sur les Variations que les Sels dissous en diverses Proportions produisent dans le point d'ébullition de l'Eau;

Par J. Legrand.

(Mémoire présenté à l'Académie le 3 août 1835.)

1. Les chimistes se sont peu occupés des recherches ıi font l'objet de ce mémoire, et il y a lieu d'en être ırpris, puisqu'ils paraissent regarder le retard d'ébulıon comme donnant la mesure de l'affinité du sel pour

l'eau. Tout ce qu'on trouve sur ce sujet dans leurs ouvrages se borne à la détermination du point d'ébullition de quelques dissolutions saturées, et à la relation qui existe entre le retard d'ébullition produit par un sel et sa déliquescence. Achard, de Berlin, est le seul, à ma connaissance, qui ait fait quelques expériences en employant le même sel à différentes proportions; mais les substances dont il s'est occupé étant peu nombreuses et peu efficaces, son travail ne présente, sous ce rapport, qu'un médiocre intérêt. Cependant, outre l'importance scientifique qui y est évidemment attachée, les expériences de ce genre seraient fort utiles dans beaucoup de cas pour déterminer la concentration ou la pureté des dissolutions salines. L'aréomètre est presque exclusivement employé pour cet objet, et je suis loin de méconnaître les services qu'il rend; mais le thermomètre paraît souvent y être substitué avec avantage; et, à l'égard des sels qui ont une certaine affinité pour l'eau, il conduirait au même but d'une manière plus sûre et plus commode. En général, les chimistes me semblent se servir trop peu du thermomètre; en le consultant plus souvent, ils nous donneraient, sur leurs opérations, des indications beaucoup plus précises qu'ils ne le font.

2. L'appareil dont je me suis presque constamment servi consistait en un simple tube de verre, long de six pouces et large de onze lignes, chauffé par une lampe à esprit de vin. Le thermomètre était fixé dans l'axe du tube, et à six lignes environ du fond, au moyen d'un bouchon de liége qui s'adaptait à l'orifice du tube et qui était percé d'un trou pour donner issue à la vapeur. Une loupe mobile, le long de sa tige, me permettait d'évaluer

ans incertitude les dixièmes de degrés. Quelquefois j'ai emplacé le tube de verre par un creuset de platine, dont e couvercle était percé d'un trou propre à recevoir la ige du thermomètre ; cela m'a très bien réussi. Le creuset mis à ma disposition exigeait que j'opérasse sur une ssez grande quantité de matière ; mais c'est une condiion indispensable pour que des expériences de ce genre omportent quelque exactitude.

3. Les sels sur lesquels j'ai opéré ont presque tous été nployés à l'état sec ; je les dépouillais de toute eau inrposée ou combinée par l'action préalable de la chaleur. uand il s'agissait d'un sel non déliquescent, j'en prérais d'avance des poids déterminés que j'ajoutais sucssivement dans le tube ; chaque dose était de 1, 2 ou 3 rammes, selon que le sel était plus ou moins efficace et lus ou moins soluble ; à la fin de l'opération, je vériais ces pesées partielles en voyant combien le flacon où puisais avait diminué de poids. Lorsque le sel était usceptible d'absorber l'humidité de l'air, les doses ne ouvaient plus être préparées d'avance ni recevoir un oids constant ; à chaque nouvelle expérience, je prenais lu sel dans le flacon le plus promptement possible, et 'en déterminais la quantité par la diminution de poids que le flacon venait d'éprouver ; mais cela n'a pas toujours suffi, et pour plusieurs sels je n'ai pu éviter l'influence de l'humidité qu'en maintenant le flacon très chaud. Voilà comment je connaissais, à chaque instant, la quantité de sel que renfermait mon tube. Pour avoir ensuite la quantité d'eau, j'observais le poids total, et j'en retranchais le poids du sel ainsi que celui de l'appareil.

4. Lorsqu'on fait bouillir de l'eau dans un vase de verre, l'ébullition s'opère d'abord régulièrement, par bulles nombreuses et sans bruit; mais, une fois que l'eau a perdu la plus grande partie de l'air qu'elle tenait en dissolution, les choses se passent ordinairement d'une autre manière, l'ébullition s'opère par bouffées intermittentes, accompagnées de bruit, et le thermomètre éprouve des oscillations assez étendues. C'est le phénomène connu sous le nom de *soubresaut*, sur lequel je me propose de revenir, parce qu'il ne me paraît pas avoir été étudié autant qu'il le mérite. Plusieurs sels ajoutés à l'eau, même en petite quantité, sont d'une efficacité remarquable pour l'empêcher; mais il en est d'autres aussi qui le favorisent à un haut degré, et je crois pouvoir placer en première ligne le tartrate neutre de potasse. Je n'ai pas tardé à voir qu'il me serait impossible d'obtenir aucune régularité dans mes expériences, si je ne parvenais à m'en affranchir. On croit généralement qu'il suffit pour cela d'ajouter au liquide quelques parcelles d'un métal quelconque, et alors il serait tout naturel de se servir du platine à cause de son inaltérabilité. Mais c'est une erreur, et, pour s'en convaincre, il suffit de prolonger pendant quelque temps l'ébullition. Au moment où vous jetez dans l'eau une pincée de limaille de platine, vous facilitez bien l'ébullition à cause de l'air que vous y introduisez en même temps; mais attendez que cet air se soit dégagé, et vous verrez reparaître les soubresauts. Je n'affirmerai pas que l'état du métal est sans influence, et qu'il agit également en poudre et en masse; mais je puis dire du moins que c'est la nature du métal qui est le point essentiel. Il serait déplacé de rendre compte ici

de toutes les expériences que j'ai faites sur ce sujet; je dirai seulement que les métaux les plus efficaces pour empêcher les soubresauts sont le zinc et ensuite le fer; c'est-à-dire, ceux qui décomposent l'eau avec le plus de facilité. En conséquence, j'ai toujours mis quelques morceaux de zinc dans le tube où je faisais bouillir les dissolutions salines, et par là j'ai constamment obtenu une ébullition calme, silencieuse et régulière. Avec cette précaution, l'ébullition ne se fait pourtant pas encore toujours à la même température que dans un vase de métal; mais la différence n'est pas considérable et peut être négligée. Le zinc n'éprouvait quelquefois aucun changement; d'autres fois sa surface se trouvait légèrement ternie; mais jamais son poids n'a subi de diminution notable.

5. Les thermomètres dont j'ai fait usage sont au nombre de quatre, et ont été construits par des mains réputées habiles. Cependant j'ai jugé à propos de les vérifier; je les ai mis à la glace fondante et à l'eau bouillante, et aucun ne s'est trouvé exact. Leur défaut ne provenait pas seulement d'un déplacement commun des points fixes, mais le point d'ébullition n'avait pas été pris avec les précautions prescrites par les physiciens. J'ai donc été obligé de construire pour chaque instrument de petites tables qui me permissent de convertir les degrés observés en degrés du thermomètre centigrade exact. J'ai fait aussi aux résultats une correction qu'on néglige trop souvent; la partie de la tige du thermomètre qui sortait du tube a été maintenue à une température fixe et connue, et par le calcul j'ai ramené les observations à ce qu'elles auraient été si tout le mercure avait été à la température du

réservoir. La profondeur du liquide est la seule circonstance dont je n'ai pas tenu compte dans les tableaux qui suivent, bien que j'aie observé les élémens nécessaires pour le faire; mais l'erreur qui peut en résulter n'est pas considérable ; elle ne dépasse guère un dixième de degré.

6. Lorsque la dissolution bouillante atteint le point de saturation, la proportion de sel qu'elle contient coïncide avec la solubilité du sel pour la température actuelle ; c'est pourquoi le point de saturation m'a paru mériter une attention particulière, et je me suis appliqué à en bien déterminer la température, ainsi que la proportion d'eau et de sel qui s'y rapporte. Il semble d'abord que pour avoir cette température, il n'y a qu'à observer celle à laquelle le sel *commence* à se déposer; mais on n'aurait ainsi rien de constant, il faut prendre celle qui a lieu *pendant* que le sel se dépose. En effet, j'ai remarqué que la dissolution pouvait se saturer malgré le mouvement d'ébullition, et atteindre une température de plus en plus élevée ; mais aussitôt que le sel se dépose, le thermomètre redescend en un point où il se tient parfaitement fixe. C'est un phénomène analogue au retard bien connu de la congélation de l'eau; on l'avait déjà observé pour la cristallisation des sels aux températures ordinaires, mais il est remarquable que l'ébullition ne l'empêche pas. Le carbonate de potasse est le sel qui me l'a présenté de la manière la plus frappante; j'ai vu une fois la dissolution atteindre 140° sans abandonner de sel, mais tout à coup une vive effervescence eut lieu, une grande quantité se forma subitement et le thermomètre retomba à 135°, où il demeura fixé pendant un temps indéfini.—Quand la température de saturation est

déterminée, il reste à trouver la proportion d'eau et de sel qui y correspond; pour cela, je remets dans le tube un peu d'eau pour redissoudre le sel, je porte la liqueur à l'ébullition, j'épie le moment où le thermomètre atteint le point de saturation, et je me hâte de peser. Cependant on pourrait soupçonner que la proportion de sel ainsi obtenue est trop grande, parce que je compte comme étant dans le tube tout le sel que j'y ai mis à plusieurs reprises, et qu'une ébullition prolongée doit bien emporter quelque peu. Pour écarter toute incertitude à cet égard, j'ai pris l'habitude de faire une seconde opération en mettant tout d'un coup dans le tube à peu près la proportion d'eau et de sel qui convient au point de saturation; je chauffe pour dissoudre le sel et faire bouillir la dissolution, et je pèse dès que le point de saturation est atteint; l'ébullition étant courte, la perte de sel est insensible, et la proportion d'eau et de sel se trouve déterminée avec toute l'exactitude possible. Je n'ai pas besoin de dire que cette exactitude est d'autant plus grande que, pour le même accroissement dans la proportion du sel, le retard d'ébullition croît plus rapidement.

La température du point de saturation est encore intéressante à connaître sous un autre rapport qu'il est peut-être bon d'indiquer; c'est qu'elle fait connaître une limite qu'il n'est pas nécessaire de dépasser pour enlever à un sel toute son eau de cristallisation. En effet, j'ai eu l'occasion de m'assurer que les sels sur lesquels j'ai opéré se dessèchent complétement à cette température, pour vu qu'on les y laisse assez long-temps, et qu'on facilite le renouvellement de l'air; ainsi le carbonate de po-

tasse finit par perdre toute son eau à 135°, le chlorure de calcium à 180°, etc... Mais qu'on le remarque bien, je ne donne pas cette température comme une limite inférieure, je ne prétends pas que le sel ne peut se dessécher à une température moindre, je dis seulement qu'il n'est pas besoin de dépasser celle-là : d'ailleurs il va sans dire que si on la dépasse, la dessiccation sera plus prompte

7. Les observations étant faites et corrigées comme je viens de l'exposer, il restait à les présenter de manière à rendre évidente la marche des résultats. Pour cela j'ai ramené les quantités de sel employées dans chaque expérience à ce qu'elles auraient été en supposant l'eau constamment égale à 100 parties en poids, et j'ai tracé pour chaque sel ce qu'on peut appeler la *courbe des retards d'ébullition*, en prenant les retards observés pour ordonnées et les quantités de sel correspondantes pour abscisses. Les courbes obtenues jusqu'à présent ne sont pas très variées, les unes n'ont qu'un sens de courbure et les autres en ont deux séparées par un point d'inflexion ; dans le premier cas, la concavité de la courbe regarde tantôt l'axe des abscisses, et tantôt celui des ordonnées ; dans le deuxième cas, elle commence toujours par regarder l'axe des ordonnées et se tourne ensuite vers l'axe des abscisses. Voilà donc trois sortes de courbes, mais on voit tout de suite qu'elles pourraient fort bien se rapporter à un même type. Au moyen de ces courbes, il devenait facile de déterminer les quantités de sel correspondantes à des retards donnés d'ébullition, en supposant la quantité d'eau = 100 ; c'est ce que j'ai fait, et on en trouve les résultats dans les tableaux suivans qui renferment ainsi la substance de mes expé-

iences. Les quantités de sel sont toujours énoncées, en upposant le sel sec, à moins que je n'avertisse du conraire. Je donne chaque fois la température absolue d'éullition de l'eau, observée dans le tube de verre avec uelques morceaux de zinc; elle surpasse d'environ eux dixièmes de degré celle qui correspond à la pression ctuelle de l'atmosphère. La colonne des différences fait onnaître immédiatement le caractère de la courbe des etards; j'ai eu soin de placer consécutivement les sels ui donnent des courbes analogues.

Je regrette de n'avoir pu opérer sur un plus grand ombre de sels; mais par les détails dans lesquels je viens entrer, et par l'inspection des courbes de retard d'ébullition, on verra du moins que mes expériences ont é faites avec soin.

Tableaux des proportions de sel correspondantes à des retards donnés du point d'ébullition.

CHLORURE DE SODIUM.

Retard d'ébullition.	Quantité de sel pour 100 d'eau.	Différence.	Retard d'ébullition.	Quantité de sel pour 100 d'eau.	Différence.
0°,0	0,0		4°,5	25,5	2,4
0 ,5	4,4	4,4	5 ,0	27,7	2,2
1 ,0	7,7	3,3	5 ,5	29,8	2,1
1 ,5	10,8	3,1	6 ,0	31,8	2,0
2 ,0	13,4	2,6	6 ,5	33,9	2,1
2 ,5	15,9	2,5	7 ,0	35,8	1,9
3 ,0	18,3	2,4	7 ,5	37,7	1,9
3 ,5	20,7	2,4	8 ,0	39,7	2,0
4 ,0	23,1	2,4	8 ,4	41,2	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

CHLORURE DE POTASSIUM.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.
0°,0	0,0		4°,5	34,6
0 ,5	4,7	4,7	5 ,0	37,8
1 ,0	9,0	4,3	5 ,5	41,0
1 ,5	13,2	4,2	6 ,0	44,2
2 ,0	17,1	3,9	6 ,5	47,4
2 ,5	20,9	3,8	7 ,0	50,5
3 ,0	24,5	3,6	7 ,5	53,7
3 ,5	28,0	3,5	8 ,0	56,9
4 ,0	31,4	3,4	8 ,3	59,4

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,25

CHLORURE DE BARIUM.

RETARD D'ÉBULLITION.	QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	DIFFÉREN
0°,0	0,0	
0 ,5	11,0	11,0
1 ,0	19,6	8,6
1 ,5	26,2	6,6
2 ,0	32,5	6,3
2 ,5	38,6	6,1
3 ,0	44,5	5,9
3 ,5	50,3	5,8
4 ,0	56,0	5,7
4 ,4	60,1	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

CARBONATE DE SOUDE.

RETARD D'ÉBULLITION.	QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0	
0 ,5	7,5	7,5
1 ,0	14,4	6,9
1 ,5	20,8	6,4
2 ,0	26,7	5,9
2 ,5	32,0	5,3
3 ,0	36,8	4,8
3 ,5	41,0	4,2
4 ,0	44,7	3,7
4 ,5	47,9	3,2
4 ,63	48,5	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°.

PHOSPHATE DE SOUDE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0		4°,0	76,4	8,3
0 ,5	11,0	11,0	4 ,5	84,2	7,8
1 ,0	21,0	10,0	5 ,0	91,5	7,3
1 ,5	31,0	10,0	5 ,5	98,4	6,9
2 ,0	40,8	9,8	6 ,0	105,0	6,6
2 ,5	50,3	9,5	6 ,5	111,4	6,4
3 ,0	59,4	9,1	6 ,6	11[illegible],6	
3 ,5	68,1	8,7			

* Point d'ébullition de l'eau pure = 99°,9.

Nota. Je considère ici comme sel sec celui qui a perdu toute l'eau qu'il peut perdre sans devenir pyrophosphate.

CHLORATE DE POTASSE.

RETARD D'ÉBULLITION.	QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°,0	0,0	
1 ,0	14,64	14,64
2 ,0	29,28	14,64
3 ,0	43,92	14,64
4 ,0	58,56	14,64
4 ,2	61,50	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

NITRATE DE POTASSE.

RETARD D'ÉBULLITION.	QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	
1	12,2	12,2
2	26,4	14,2
3	42,2	16,8
4	59,6	17,4
5	78,3	18,7
6	98,2	19,9
7	119,0	20,8
8	140,6	21,6
9	163,0	22,4
10	185,9	22,9
11	209,2	23,3
12	233,0	23,8
13	257,6	24,6
14	283,3	25,7
15	310,2	26,9
15 ,9	335,1	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

NITRATE DE SOUDE.

…RD … …on.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
	0,0		11°	109,5	10,7
	9,3	9,3	12	120,3	10,8
	18,7	9,4	13	131,3	11,0
	28,2	9,5	14	142,4	11,1
	37,9	9,7	15	153,7	11,3
	47,7	9,8	16	165,2	11,5
	57,6	9,9	17	176,8	11,6
	67,7	10,1	18	188,6	11,8
	77,9	10,2	19	200,5	11,9
	88,3	10,4	20	212,6	12,1
	98,8	10,5	21	224,8	12,2

…int d'ébullition de l'eau pure = 100°,3.

NITRATE D'AMMONIAQUE CRISTALLISÉ.

…RD … …ion.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
	0,0		24°	354,0	40,0
	10,0	10,0	26	396,0	42,0
	20,5	10,5	28	440,2	44,2
	31,3	10,8	30	487,4	47,2
	42,4	11,1	32	537,3	49,9
	53,8	11,4	34	590,0	52,7
	65,4	11,6	36	645,0	55,0
	77,3	11,9	38	705,5	60,5
	89,4	12,1	40	770,5	65,0
	101,9	12,5	42	840,6	70,1
	114,9	13,0	44	915,5	74,9
	128,4	13,5	46	995,5	80,0
	142,4	14,0	48	1081,5	86,0
	156,9	14,5	50	1173,5	92,0
	172,0	15,1	52	1273	99,5
	188,0	16,0	54	1383	110
	204,4	16,4	56	1504	121
	221,4	17,0	58	1637	133
	238,8	17,4	60	1775	136
	256,8	18,0	62	1923	148
	275,[illegible]	18,5	64	2084	161
	314,0	38,7	80	∞	

…int d'ébullition de l'eau pure = 100°. — Les ex-

périences d'où ces nombres sont déduits, ont avec du nitrate d'ammoniaque qui m'a paru se la température est portée à 180°, la dissolution peine de l'eau. Cependant la décomposition ne c à s'opérer qu'entre 190 et 200°.

SEL AMMONIAC.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'ea
0°	0,0	7,8	8°	47,3
1	7,8	6,1	9	53,5
2	13,9	5,8	10	59,9
3	19,7	5,5	11	66,4
4	25,2	5,3	12	73,3
5	30,5	5,2	13	80,5
6	35,7	5,6	14	88,1
7	41,3	6,0	14,2	88,9

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°.

CHLORURE DE STRONTIUM.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau
0°	0,0		10°	68,9
1	16,7	16,7	11	74,1
2	25,2	8,5	12	79,6
3	32,1	6,9	13	85,3
4	37,9	5,8	14	91,2
5	43,4	5,5	15	97,5
6	48,8	5,4	16	104,0
7	54,0	5,2	17	110,9
8	59,0	5,0	17,85	117,5
9	63,9	4,9		

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,4.

CHLORURE DE CALCIUM.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
0°	0,0	10,0	28°	98,4	6,2
1	10,0	6,5	30	104,6	6,3
2	16,5	5,1	32	110,9	6,3
3	21,6	4,2	34	117,2	6,3
4	25,8	3,6	36	123,5	6,4
5	29,4	3,2	38	129,9	6,4
6	32,6	3,0	40	136,3	6,5
7	35,6	2,9	42	142,8	6,6
8	38,5	2,8	44	149,4	6,8
9	41,3	2,7	46	156,2	7,0
10	44,0	2,8	48	163,2	7,3
11	46,8	2,9	50	170,5	7,6
12	49,7	2,9	52	178,1	7,9
13	52,6	3,0	54	186,0	8,3
14	55,6	3,0	56	194,3	8,7
15	58,6	3,0	58	203,0	9,1
16	61,6	3,0	60	212,1	9,5
17	64,6	3,0	62	221,6	9,9
18	67,6	3,0	64	231,5	10,4
19	70,6	3,0	66	241,9	10,9
20	73,6	3,1	68	252,8	11,4
21	76,7	3,1	70	264,2	11,9
22	79,8	3,1	72	276,1	12,4
23	82,9	3,1	74	288,5	12,9
24	86,0	3,1	76	301,4	13,4
25	89,1	3,1	78	314,8	10,2
26	92,2	6,2	79,5	325,0	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,1.

TARTRATE NEUTRE DE POTASSE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.
0°	0,0	26,9	8°	156,5
1	26,9	20,3	9	176,1
2	47,2	17,8	10	196,2
3	65,0	17,3	11	216,8
4	82,3	17,8	12	237,9
5	100,1	18,4	13	259,5
6	118,5	18,8	14	281,6
7	137,3	19,2	14,67	296,2

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,3.

CARBONATE DE POTASSE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	
0°	0,0	13,0	18°	117,1	5
1	13,0	9,5	19	122,0	5
2	22,5	8,5	20	127,0	5
3	31,0	7,8	21	132,0	5
4	38,8	7,3	22	137,0	5
5	46,1	7,0	23	142,0	5
6	53,1	6,5	24	147,1	5
7	59,6	6,3	25	152,2	5
8	65,9	6,0	26	157,3	5
9	71,9	5,7	27	162,5	5
10	77,6	5,4	28	167,7	5
11	83,0	5,2	29	172,9	5
12	88,2	5,0	30	178,1	5
13	93,2	4,8	31	183,4	5
14	98,0	4,7	32	188,8	5
15	102,8	4,8	33	194,2	5
16	107,5	4,8	34	199,6	5
17	112,3	4,9	35	205,0	

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,3.

[redacted]

NITRATE DE CHAUX.

…RD …ion.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
	0,0	15,0	19°	142,1	6,0
	15,0	10,3	20	148,1	12,0
	25,3	9,1	22	160,1	12,1
	34,4	8,2	24	172,2	12,3
	42,6	7,8	26	184,5	12,5
	50,4	7,4	28	197,0	12,5
	57,8	7,1	30	209,5	12,7
	64,9	6,9	32	222,2	12,9
	71,8	6,8	34	235,1	13,0
	78,6	6,7	36	248,1	13,2
	85,3	6,6	38	261,3	13,4
	91,9	6,5	40	274,7	13,7
	98,4	6,4	42	288,4	14,2
	104,8	6,4	44	302,6	14,8
	111,2	6,3	46	317,4	15,8
	117,5	6,3	48	333,2	18,0
	123,8	6,2	50	351,2	11,0
	130,0	6,1	51	362,2	
	136,1	6,0			

…int d'ébullition de l'eau pure = 100°,1.

ACÉTATE DE SOUDE.

…RD …ion.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.
	0,0	9,9	13°	90,9	7,9
	9,9	7,7	14	98,8	8,3
	17,6	6,5	15	107,1	8,7
	24,1	6,4	16	115,8	9,3
	30,5	6,2	17	125,1	9,8
	36,7	6,2	18	134,9	10,3
	42,9	6,4	19	145,2	10,9
	49,3	6,5	20	156,1	11,3
	55,8	6,6	21	167,4	11,9
	62,4	6,8	22	179,3	12,3
	69,2	7,0	23	191,6	12,9
	76,2	7,2	24	204,5	4,5
	83,4	7,5	24,37	209,0	

…int d'ébullition de l'eau pure = 100°,1.

ACÉTATE DE POTASSE.

RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.	DIFFÉRENCE.	RETARD d'ébullition.	QUANTITÉ de sel pour 100 d'eau.
0°	0,0	10,5	26°	180,1
1	10,5	9,5	27	188,0
2	20,0	8,6	28	196,1
3	28,6	7,8	29	204,4
4	36,4	7,0	30	213,0
5	43,4	6,4	32	230,6
6	49,8	6,0	34	248,7
7	55,8	5,8	36	267,5
8	61,6	5,8	38	287,3
9	67,4	5,9	40	308,3
10	73,3	6,0	42	330,8
11	79,3	6,0	44	354,9
12	85,3	6,1	46	380,6
13	91,4	6,2	48	407,9
14	97,6	6,3	50	436,9
15	103,9	6,4	52	467,6
16	110,3	6,5	54	500,0
17	116,8	6,6	56	534,1
18	123,4	6,7	58	569,9
19	130,1	6,8	60	607,4
20	136,9	6,9	62	646,6
21	143,8	7,0	64	687,6
22	150,8	7,1	66	730,4
23	157,9	7,2	68	775,0
24	165,1	7,4	69	798,2
25	172,5	7,6		

Point d'ébullition de l'eau pure = 100°,2.

Description et Analyse du Plomb gomme d mine de la Nussière près Beaujeu;

PAR M. DUFRÉNOY, INGÉNIEUR DES MINES.

La combinaison d'oxide de plomb et d'alumin signée en minéralogie sous le nom de plomb gor

r la ressemblance qu'elle présente avec les gouttes de
mme qui suintent des arbres, n'avait jusqu'ici été
ouvée que dans la mine de Huelgoat en Bretagne.
. Danhauser, dans une exploration minéralogique
'il a faite l'année dernière dans les montagnes du
aujolais, a découvert un nouveau gisement de cette
bstance dans la mine de plomb de la Nussière, près
Beaujeu. Le plomb gomme, disséminé sur une
ngue de quartz, y est associé à du plomb phosphaté,
du plomb carbonaté, du plomb sulfuré et du plomb
olybdaté. Cette découverte intéressante confirme la
mposition de cet aluminate de plomb; elle offre en
tre l'occasion d'étudier les caractères minéralogiques
cette substance encore assez mal connue.

Le plomb gomme de la Nussière, de même que celui
Bretagne, est en masses concrétionnées; il forme des
tits mamelons de 2 à 3 millimètres de diamètre qui
ésentent des textures un peu différentes; les uns d'un
anc jaunâtre très luisant à l'extérieur, dont la cas-
re est à la fois esquilleuse et testacée, n'offrent aucune
ice de cristallisation; les autres, légèrement verdâ-
es, sont composés de couches concentriques, et pos-
dent une structure rayonnée comme la wavelite; vues
microscope ses fibres paraissent appartenir à de petits
istaux alongés dont la coupe serait rhomboïdale, à la
anière de certaines arragonites.

La dureté du plomb gomme est intermédiaire entre
lle de la chaux carbonatée et de la chaux phosphatée.

Sa pesanteur spécifique prise à la température de
5°,60 est de 4,88.

Au chalumeau, le plomb gomme décrépite; sur le charbon, il se boursouffle et donne un émail blanc scoriacé.

Cette substance est soluble dans les acides forts.

La manière dont le plomb gomme des Chenelettes s'est comporté au chalumeau m'ayant fait pressentir qu'il contenait de l'eau, j'ai commencé l'analyse de ce minéral par en faire la recherche. Pour y parvenir j'ai mis 0^{gr},772 de plomb gomme porphyrisé dans un petit appareil contenant du muriate de chaux desséché; je l'ai chauffé jusqu'au rouge au moyen d'une lampe à l'esprit de vin; le plomb gomme a éprouvé une perte de 0^{gr},1230 par cette calcination; il devait par conséquent rester 0^{gr},649 de matière desséchée; mais je n'ai trouvé que 0^{gr},6395 dans le tube; la légère différence de 0^{gr},0095 est le résultat d'une perte dans le transvasement. J'ai dissous la substance desséchée dans de l'acide nitrique pur concentré; la dissolution a été complète; mais la liqueur était légèrement trouble par une certaine quantité de silice en gelée qui y était tenue en suspension. J'ai évaporé la liqueur à siccité, et après l'avoir reprise par de l'acide, j'ai obtenu 0^{gr},016 de silice. Un essai m'ayant fait reconnaître la présence de l'acide phosphorique, j'ai précipité le plomb au moyen d'hydrogène sulfuré. J'ai ensuite transformé le sulfure de plomb en sulfate, en le dissolvant dans l'acide nitrique, et pour plus de sûreté j'ai ajouté une petite quantité d'acide sulfurique. Cette opération m'a donné 0^{gr},4505 de sulfate de plomb correspondant à 0,3311 de deutoxide de plomb. J'ai ensuite versé de l'hydrosulfate d'ammoniaque dans la liqueur. Il s'y est alors formé un

pité blanc floconneux d'alumine, laquelle après
été calcinée pesait 0gr2610.
ur obtenir l'acide phosphorique, je me suis servi
rocédé de M. Berthier, qui consiste à le précipiter
at de sous-phosphate de fer par l'addition d'une
tité déterminée de fer métallique.
i d'abord fait bouillir pour chasser l'excès d'hydro-
te, et j'ai mis en digestion dans la liqueur 0,065
er métallique correspondant à 0,0937 de peroxide.
ensuite précipité le phosphate et le fer par le car-
te de soude, et j'ai obtenu par ce moyen 0,1080
ide de fer et de phosphate, d'où il résulte que la
tance contenait 0,0144 d'acide phosphorique.
n réunissant ces différens nombres on trouve que
lomb gomme des Chenelettes est composé de :

		En centièmes.
Silice.............	0,0160	0,0211
Alumine..........	0,2610	0,3423
Deutoxide de plomb.	0,3311	0,4342
Acide phosphorique.	0,0144	0,0189
Eau..............	0,1230	0,1614
Perte.............	0,0170	0,0221
	0,7625	1,0000

échantillon, dont on a soumis une partie à l'ana-
, contenait du phosphate de plomb ; il est très pro-
e que l'acide phosphorique que l'on a trouvé repré-
e une certaine quantité de phosphate mélangé au
nb omme ; dans cette supposition l'analyse de-
it

		Oxigène.	
Silice	0,0211	0,0156	
Alumine	0,3423	0,1598	6
Deutoxide de plomb	0,3751	0,0269	1
Eau	0,1614	0,1435	6
Phosphate de plomb	0,0780		
Perte	0,0221		
	1,0000		

La quantité d'oxigène contenue dans l'oxide de plomb et dans l'alumine et l'eau est à peu près dans le rapport de 1 à 6 comme dans le plomb gomme de Bretagne; la petite quantité de silice gélatineuse remplace peut-être un peu d'alumine dont la proportion est un peu faible. Dans ce cas la formule serait $P\ddot{\underline{Al}} + 6\,Aq$ qui représente également le plomb gomme de Bretagne.

Rectification de quelques passages d'un Extrait du Jahres Bericht, *etc., communiqué par M. Payen à MM. les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique, sous le titre : Observations de M. Berzélius sur un Mémoire de M. Guérin (Annales de Chimie et de Physique, mai* 1835).

La haute position scientifique de M. Berzélius m'impose l'obligation de répondre à des critiques dont quelques unes portent sur des passages qui ne sont pas dans mon Mémoire.

(*Ann. de phys. et de ch.*, mai 1835, pag. 104, li-
;ne 25). *M. Guérin s'attribue le mérite d'avoir mieux
'esséché la gomme que d'autres.*

Voici ce qu'on trouve à la page 261, ligne 5 de mon
!émoire (*Ann. de phys. et de ch.*, tom. XLIX).

Comme ces célèbres chimistes (MM. Gay-Lussac et
hénard) *ont desséché la gomme à* 100° *dans l'air,
ndis que je l'ai desséchée dans le vide sec à* 125°, *il
est pas étonnant que j'obtienne plus d'eau hygromé-
ique.* Page 104, ligne 2 en remontant, *il admet trois
pèces d'arabine, la gomme arabique, la gomme sé-
gale, qui est tout aussi pure et renferme les mêmes
'émens de composition, et le suc de graine de lin.*

Il n'y a rien dans mon travail sur les gommes qui puisse
ıotiver cette division.

Page 105, ligne 10, cette substance se composait, etc.

Il est vrai que je n'ai pas dit avoir tenu compte de
'acide carbonique contenu dans les cendres; mais de
onne foi, peut-on supposer que quand on s'occupe d'a-
ıalyses, on commette une erreur aussi grossière, sur-
tout quand le poids des cendres est considérable. Non
seulement j'ai tenu un compte exact de cet acide dans
toutes mes analyses, mais encore je me suis assuré que
les substances dans les cendres desquelles j'ai trouvé
des carbonates, n'en contenaient pas avant d'avoir été
incinérées.

Page 106, ligne 5, *quoiqu'elle fût rendue impure par
un alcali, etc.*

Il n'est pas question d'*alcali* à l'article *gomme de
Bassora* dans mon Mémoire.

Page 106, ligne 1, en remontant, *mais qu'après avoir long-temps été agitée*, etc., etc.

Je n'ai jamais avancé que la *cérasine* se dissolvît après avoir été long-temps agitée dans l'*eau froide*, et qu'elle s'y transformât en *arabine*.

On lit à la page 275, ligne 16 de mon travail, *que la partie insoluble à froid de la gomme du cerisier devient soluble dans l'eau bouillante sans rien absorber, soit à ce liquide, soit à l'air, et qu'elle se transforme en arabine.*

Page 107, ligne 4, au lieu de $14\frac{1}{2}$ lisez $15\frac{1}{4}$.

Page 107, ligne 11, l'auteur a étudié encore les gommes, etc., etc.

On concevra aisément que j'ai pu obtenir la formule $C^6 H^{10} O^5$, en considérant que la cérasine et l'arabine ont la même composition élémentaire, et qu'elles font partie de toutes les gommes dites du pays que j'ai examinées.

T. Guérin-Varry.

FIN DU TOME CINQUANTE-NEUVIÈME.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	757,20	+19,8		756,10	+24,4		755,77	+26,3		754,60	+21,6		+27,5	+13,6	Légers nuages.	N.
2	752,80	+18,7		752,03	+24,4		751,66	+24,0		753,20	+17,0		+25,6	+14,8	Nuageux.	N. faible.
3	754,05	+17,4		753,66	+18,6		753,32	+17,3		753,36	+15,6		+18,8	+15,4	Couvert.	N. E.
4	753,67	+17,6		753,92	+19,0		753,60	+22,5		755,76	+17,0		+22,8	+15,2	Quelques éclaircies.	N. N. O.
5	757,40	+20,4		757,40	+23,2		756,87	+25,2		757,90	+20,0		+27,0	+14,0	Nuageux.	N.
6	759,00	+24,0		758,70	+26,8		758,33	+26,4		759,23	+20,6		+28,4	+14,3	Nuageux.	O.
7	758,87	+21,2		758,17	+24,4		757,28	+24,7		757,70	+18,6		+25,0	+16,0	Très nuageux.	O.
8	761,64	+16,8		761,85	+20,4		761,55	+23,0		762,65	+17,8		+23,6	+15,0	Beau.	N. O.
9	764,45	+19,0		763,80	+22,7		762,83	+24,4		763,37	+19,5		+25,4	+10,6	Beau.	N. O.
10	764,10	+21,4		763,06	+25,0		761,80	+27,0		761,10	+22,4		+28,5	+11,2	Beau.	E.
11	758,30	+25,2		757,10	+28,4		755,40	+29,5		755,25	+23,6		+31,6	+14,8	Nuageux.	E. S. E. fort.
12	757,10	+22,4		756,88	+25,2		756,40	+26,2		756,58	+22,0		+27,0	+17,4	Nuageux.	O.
13	756,20	+19,8		755,93	+19,8		756,25	+19,2		757,38	+18,4		+20,5	+17,5	Couvert.	O. faible.
14	758,97	+19,4		758,63	+22,2		758,04	+23,0		758,10	+21,2		+23,5	+17,2	Très nuageux	N. E.
15	758,19	+18,0		758,08	+21,4		757,90	+22,0		759,40	+19,0		+22,7	+16,0	Très nuageux.	N.
16	760,64	+16,2		760,18	+22,6		759,97	+22,8		760,60	+20,0		+24,7	+12,8	Légers nuages.	N. O.
17	761,30	+19,2		760,85	+24,6		760,02	+26,2		760,23	+22,2		+27,0	+13,6	Légers nuages.	N. O.
18	760,00	+22,6		759,03	+26,8		758,16	+27,6		758,63	+23,0		+28,7	+14,8	Nuageux.	N. E.
19	758,40	+22,4		757,46	+27,0		756,00	+28,6		755,86	+24,7		+30,0	+17,8	Nuageux.	N. E.
20	752,92	+25,8	75	751,28	+28,5	66	749,40	+30,0	65	749,60	+21,0	71	+32,0	+16,8	Nuageux.	N. E. faible.
21	747,60	+25,6	75	747,08	+27,0	75	745,35	+27,6	65	746,00	+21,0	75	+29,0	+16,0	Très nuageux.	S. fort.
22	747,65	+21,8	79	747,97	+18,4	78	748,15	+18,8	83	749,78	+15,0	97	+23,3	+15,0	Pluie fine.	S.
23	753,38	+18,4	78	758,30	+22,4	71	752,94	+23,0	68	753,27	+16,8	96	+24,2	+11,5	Très nuageux	S. O. fort.
24	748,75	+17,7	100	747,56	+21,5	85	746,33	+20,8	77	746,06	+14,6	99	+22,8	+12,8	Quelques éclaircies.	S. fort.
25	746,73	+16,8	88	747,45	+17,4	84	747,72	+15,8	90	749,08	+13,6	100	+19,0	+13,2	Couvert.	O.
26	748,52	+14,4	95	748,72	+17,6	77	748,90	+18,0	68	750,20	+12,0	92	+19,0	+12,0	Quelques éclaircies.	O. N. O.
27	751,00	+15,6	86	751,12	+19,4	77	751,24	+19,8	68	751,97	+13,2	81	+20,0	+8,4	Couvert.	S. O.
28	753,80	+15,8	80	754,56	+21,0	60	754,28	+20,1	62	755,64	+17,8	74	+22,0	+9,0	Nuageux.	N. E.
29	755,50	+16,6	90	755,23	+19,8	75	754,62	+21,0	68	755,18	+17,2	75	+21,5	+12,4	Nuageux.	N. E.
30	755,84	+17,0	77	755,27	+22,0	67	754,78	+22,4	60	755,50	+19,0	69	+24,0	+10,0	Nuageux.	E.
31	756,03	+16,2	87	755,40	+21,4	60	754,80	+22,0	55	755,66	+15,0	75	+23,0	+10,6	Nuageux.	N. E.
1	758,32	+19,6		757,88	+22,8		757,31	+24,1		757,89	+19,0		+25,3	+14,1	Moyennes du 1 au 10.	Pluie.
2	758,23	+20,8		757,85	+24,7		756,75	+25,3		757,16	+21,5		+26,8	+15,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,360
3	751,35	+17,6		751,24	+20,7		750,83	+20,8		751,76	+16,2		+22,5	+11,9	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 2,253
	756,29	+19,3		755,40	+22,7		754,87	+23,4		755,42	+18,6		+24,8	+13,9	Moyenne du mois + 19,3	

TABLE DES MATIÈRES.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-NEUVIÈME.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LX.

IMPRIMERIE DE E. J. BAILLY ET Ci

PLACE SORBONNE, N° 2.

ANNALES

DE

MIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTIÈME.

PARIS,
CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,
RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1835.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Réflexions sur les Eaux thermales de Néris ;

PAR ROBIQUET.

Je ne me suis point occupé spécialement de l'étude de ces eaux ; mais obligé d'en faire usage et de séjourner dans leur voisinage, à deux reprises différentes, j'ai fait quelques remarques qui, sans être d'une grande importance, fixeront peut-être l'attention, ne serait-ce que parce que les idées qu'elles m'ont fait admettre ne s'accordent point avec celles qui sont les plus accréditées. On en jugera d'ailleurs par ce que je vais avoir l'honneur de rapporter ; mais je demanderai, avant d'entrer en matière, d'indiquer l'immense service qu'elles m'ont rendu, et d'y ajouter quelques réflexions générales.

Il en est des eaux minérales comme de la plupart des médicamens, qui sont ou trop préconisés, ou trop discrédités. Ne voulant être ni prôneur, ni détracteur, je me bornerai à citer ce que j'ai vu et ce que j'ai éprouvé.

Tourmenté successivement par diverses affections nerveuses, par une gastrite chronique, et en dernier lieu par une colite des plus opiniâtres, je me trouvais à la fin de 1832, après cinq à six ans de souffrances continuelles, dans un tel état de dépérissement et de prostration, que je regardais comme tout-à-fait inutile de tenter aucun nouveau moyen de guérison. Cependant le médecin, ou plutôt l'ami qui me soignait, le docteur Aussandon, me pressait vivement d'aller aux eaux. Je m'y refusai d'abord, non seulement parce que je n'en espérais rien, mais parce que je ne concevais pas la possibilité, dans la position où je me trouvais, d'entreprendre un pareil voyage. Sur ces entrefaites, je rencontrai un de mes collègues qui me raconta merveille des eaux de Néris, et qui sans doute pour m'encourager, m'affirma qu'on y brûlait chaque année des monceaux de béquilles ; et sa conviction me parut telle, que je conçus quelque espoir. Néanmoins toujours incrédule, et ne voulant rien entreprendre qu'à bon escient, j'en référai à l'avis du docteur Double qui me conseilla également d'en essayer. J'en ai vu souvent, me dit-il, de bons effets, et vous êtes du nombre de ceux auxquels elles doivent réussir. Je partis donc en prenant toutes les précautions que nécessitait ma fâcheuse position, et cependant arrivé près du terme, je faillis succomber, et fus obligé de séjourner dans une chétive auberge de village. Toutefois j'arrivai, mais accablé de fatigue, et je reçus immédiatement la visite du docteur Monluc, homme bon par excellence, et qui me prodigua tous ses soins. Je le priai de m'accorder quelques jours de repos, il ne le jugea pas nécessaire, et me fit commencer immédiatement le traitement. Dès le

lendemain je pris un bain, et je continuai pendant vingt jours sans interruption ; je me reposai trois jours, et recommençai une saison de vingt autres bains. Ils étaient de deux heures chaque, comme les précédens. Je ne bus point de l'eau de la source. De temps à autre j'éprouvais quelque réminiscence de la colite dont j'avais été affecté en dernier lieu, et je demandai à interrompre le traitement; mais le docteur demeurait inexorable, et force était de continuer. Je ne m'aperçus d'abord d'aucun changement bien sensible; mais on m'affirma que je n'éprouverais les bons effets des eaux que plus tard. Fort de cette flatteuse prophétie, je partis après deux mois de séjour et de traitement. A mon retour, on me trouva le teint meilleur, l'œil plus vif, et un air de vitalité que j'étais loin d'avoir avant mon départ. Pour la première fois, depuis six ans, je passai un bon hiver. Heureux de cette amélioration, je retournai aux eaux, l'année suivante, pour y puiser de nouvelles forces, et je n'ai eu qu'à me féliciter de cette récidive. Je laisse maintenant aux médecins à expliquer comme ils l'entendront, et chacun d'après leur opinion personnelle, quelles ont été les véritables causes de mon rétablissement ; mais quant à moi, je ne puis m'empêcher de l'attribuer aux eaux elles-mêmes. Je connais tous les grands avantages qu'on peut retirer pour certaines affections, de la promenade, de la distraction et des charmes de la vie sociale ; mais qu'on le remarque, je n'étais point en position de profiter de ces précieuses ressources ; je dois dire cependant que, dans les premiers jours de mon arrivée, j'éprouvai un grand bonheur de jouir d'une entière liberté, et surtout d'un repos absolu de corps et d'esprit ; mais j'ajou-

terai que la monotonie de cette existence ne tarda point à m'être à charge, et que bientôt je regrettai mes occupations et jusqu'à mes tracas eux-mêmes. Le pays n'offre que des promenades escarpées et beaucoup trop pénibles pour un malade déjà très affaibli, qui prenait des bains de deux heures, et qui n'avait qu'une jambe valide à son service. Ce n'était pas non plus à la bonne chère qu'il eût été possible d'attribuer mon rétablissement; car j'étais là beaucoup plus mal nourri que chez moi; je ne prenais qu'une tasse de lait le matin, et un peu de volaille à mon dîner; et Dieu sait quelle volaille on a à Néris à l'époque où je m'y trouvais. Enfin je n'avais pour toute distraction qne de m'entretenir avec quelqu'autre invalide comme moi de nos misères communes, et nous vivions d'espérance; c'était là tout notre bien être. Ainsi il faut bien le reconnaître, du moins c'est là ma conviction tout entière, les eaux m'ont été d'un grand secours, et je voudrais par une sorte de reconnaissance leur être utile à mon tour, en les faisant apprécier ce qu'elles valent.

Si l'analyse chimique nous a fait connaître la plupar des corps qui entrent dans la composition des eaux minérales, et si cette étude nous a conduit à nous rendre u compte plus exact de leurs propriétés, et à en mieu diriger l'emploi, il faut convenir cependant que, malgr la précision de nos instrumens et de nos méthodes, c genre d'étude laisse encore beaucoup à désirer. En effet de deux choses l'une : ou les propriétés presque miracu leuses qu'on attribue à certaines eaux ne sont que fabu leuses, ou bien elles dépendent de quelques corps fugac que nous ne parvenons pas à saisir, ou dont nous a

précions mal les vrais caractères ; car, à moins d'homœopatisme, on ne saurait déduire leur efficacité de quelques atomes de substances salines plus ou moins inertes, que l'analyse nous y démontre. Un pareil résultat doit nécessairement nous conduire, soit à révoquer en doute la vertu médicale des eaux minéralisées, soit à regarder nos analyses comme insuffisantes ; et j'avoue que je serais assez disposé à adopter cette dernière opinion, qui était celle d'un juge bien compétent en pareille matière. « Il « faut bien convenir, disait Vauquelin, que les effets « très remarquables sur l'économie animale de certaines « eaux minérales, dans lesquelles l'analyse ne trouve « presque rien, prouvent qu'il y a encore beaucoup de « corps qui se soustraient à nos moyens. » Mais il se hâte d'ajouter : « Ces difficultés ne doivent pas cependant nous « décourager ; elles doivent au contraire exciter notre « zèle et engager le gouvernement à porter son attention « sur une partie aussi intéressante pour l'humanité et « même pour la géologie ; car ces eaux, dit ce grand chi- « miste, *sont des espèces de sondes qui nous rapportent de la terre des échantillons des matières qui la com- « posent* ; » et c'est là, on doit le reconnaître, une pensée aussi vraie qu'ingénieuse. Il me suffira sans doute, pour justifier cette opinion, de citer cette espèce de matière glaireuse qui a été découverte, vers ces derniers temps, dans certaines eaux minérales, et qu'on a prétendu remplacer par la gélatine animale, substitution si bizarre, qu'elle a fait dire à notre célèbre Vauquelin, « qu'on « doit convenir sans peine que des eaux minérales, qui « contiennent de pareilles substances, ne sont pas faciles « à imiter, et que lorsqu'on entend dire qu'en ce genre

« l'art est l'émule de la nature, on est tenté de sou
« de pitié. » Il est cependant vrai de dire que, p
certaines eaux, l'imitation ne laisse rien à désirer
peut même ajouter qu'elle a dépassé les limites qu
nature s'était imposées, et que le médecin peut mai
nant augmenter selon le besoin, l'efficacité de ces ea
et en doser, à son gré, les principes actifs. Telles
celles dont les propriétés dépendent bien évidemmer
la présence de certains gaz; telles sont encore celles
la vraie composition n'a été bien appréciée que dep
découverte de l'iode, découverte qui est venue jus
l'antique réputation dont elles jouissaient, et qu'on
disposé à considérer comme usurpée. De pareils rés
en font présager de nouveaux, et donnent la mesu
tout ce qu'on peut espérer de l'étude plus approfo
de quelques eaux minérales qui ne sont point encore
connues. Il faut donc encore provoquer d'autres re
ches, ou attendre que de meilleures méthodes o
instrumens plus précis nous permettent de déco
quelques nouveaux résultats. Je ne suis point, je l'a
en mesure de coopérer à un progrès si désirable;
je puis citer quelques observations qui m'ont paru
ceptibles de conduire à des interprétations différen
celles admises par d'autres chimistes; et du sein de
controverse surgiront peut-être quelques points n
éclaircis.

Il devient, je pense, inutile de reproduire ici la
position des eaux de Néris; je rappellerai simple
qu'elles ont été d'abord analysées par Vauquelin
par M. Berthier; et plus récemment encore par M.
champ; mais je crois que ce dernier n'a point e

[redacted]

publié ses résultats. J'ajouterai seulement, parce que j'aurai besoin de ces caractères, que l'acétate de plomb y produit un précipité assez abondant, mais parfaitement blanc; et que le tannin pur n'y détermine aucun changement, soit qu'on prenne l'eau naturelle, soit qu'on se serve de celle qui a été soumise à l'ébullition.

Le gaz qui se dégage spontanément des sources de Néris, a déjà été examiné par M. Longchamp, et il a reconnu que c'était de l'azote presque pur; celui que j'ai recueilli a diminué de deux ou trois centièmes, en instillant une solution de potasse caustique dans le tube gradué. Ainsi, il contient une quantité minime d'acide carbonique; je n'ai pas remarqué que le phosphore y produisît aucun changement sensible de volume. Si donc ce gaz renferme de l'oxigène, ce ne peut être qu'en bien faible proportion.

J'ai entièrement rempli, avec de l'eau de la source, un petit matras, contenant 80 centilitres, et j'ai recueilli, par une ébullition bien soutenue pendant une demi-heure, quatre centilitres de gaz. La potasse n'en absorbait aucune portion; mais le phosphore y occasionait une diminution de 38 pour 0/0. On voit donc que l'air contenu dans cette eau est non seulement beaucoup plus riche en oxigène que l'air ordinaire, mais même plus riche que celui renfermé habituellement dans les eaux pluviales, où il excède rarement 32 pour 0/0.

La saveur des eaux de Néris n'est qu'un peu fade; elle ramène faiblement au bleu la couleur du tournesol rougi: renfermée dans des vases bien bouchés, elle n'y forme aucun dépôt; elle y conserve long-temps sa limpidité; elle ne laisse par son évaporation spontanée qu'un enduit

salin, sans aucune apparence d'aucune matière gélatineuse; mais ce résidu noircit un peu en le calcinant en vaisseaux clos.

Lorsque cette eau est exposée au contact simultané de l'air et de la lumière, on voit alors se produire cette singulière substance qui paraît commune à toutes les eaux thermales, et à laquelle M. Longchamp, qui en a fait une étude particulière, a donné le nom de *barégine*

J'ajouterai quelques réflexions à ce qu'en a dit ce habile chimiste; mais de même que M. Longchamp nou a averti qu'il n'avait étudié que la barégine des eau thermales sulfureuses, de même je dois rappeler que n'ayant eu occasion de visiter que l'établissement de eaux de Néris, on ne doit uniquement rapporter qu ces sources tout ce qui va suivre; je répéterai même que ne m'étant rendu sur les lieux que pour donner des soin à ma santé, je n'avais nulle intention de me livrer à de recherches, et qu'on ne doit pas s'étonner si je n'ai pa donné plus de suite à des idées qu'on ne doit considére après tout, que comme de simples vues que je soume à ceux qui en ont fait un objet spécial de leurs étude Cela posé, je commencerai par faire observer que manière dont se développe la barégine m'a paru ass curieuse pour mériter de fixer l'attention. L'eau, moment de son émission, est d'une telle limpidité, q par un beau jour on distingue très nettement les obje qui sont au fond d'un puits qui a 12 à 15 pieds de pr fondeur. On aperçoit seulement çà et là des chapelets bulles de gaz, de grosseur très variée, qui partent différens points du fond, et viennent crever à la surfac une ouverture latérale permet à l'eau de ce puits de ve

se déverser dans un assez vaste bassin, d'où elle s'écoule successivement dans d'autres réservoirs. Lorsque ce bassin vient d'être nettoyé, ou mieux encore quand on le reconstruit à neuf, on est assez long-temps sans remarquer de changement; puis on voit apparaître quelques taches verdâtres sur plusieurs points du fond. Peu à peu ces taches s'agrandissent, et bientôt tout le sol se trouve enduit de cette espèce de mousse qui forme une sorte de tapis au fond du bassin. Quelques phénomènes assez curieux succèdent à ce premier développement, si rien n'en vient troubler la marche. Ainsi on remarque que cet enduit prend de plus en plus de consistance, et qu'il se forme çà et là quelques boursouflemens, d'abord peu apparens et qui finissent par devenir très saillans. Ce qu'il y a de plus singulier dans ce soulèvement occasioné par l'émission d'un gaz qui se trouve comme emprisonné entre le sol et cette espèce de membrane, c'est que celle-ci étant d'une inégale épaisseur, et n'opposant pas partout la même résistance, les parties les plus minces se distendent sous la pression ascensionnelle du gaz, et finissent par donner naissance à des tuyaux plus ou moins alongés, qui tous se terminent par un petit sphéroïde dans lequel se trouve enveloppée une bulle de gaz. On conçoit que cet ensemble de tuyaux, d'inégales hauteurs, doit assez bien simuler une sorte de végétation, et on prévoit aussi que ces bulles, qui forment autant d'aérostats, doivent, à force de s'accumuler, soulever de plus en plus ces espèces de mucosités, et finir par les détacher entièrement du sol. C'est en effet ce qui a lieu; on voit de temps en temps des masses plus ou moins considérables de ce *limon* (c'est ainsi qu'on le nomme dans le pays)

quitter le fond de l'eau pour venir en occuper la surface. Il arrive même que ce limon enlève en se détachant ainsi quelques portions du sol auquel il était fixé. De là vient sans doute l'erreur de quelques personnes qui, croyant ces productions d'une origine marine, avaient cru reconnaître des madrépores dans les débris que ce limon arrache aux roches calcaires qui forment le fond de ces bassins.

M. Longchamp s'est long-temps occupé de l'étude de la barégine; il en a décrit avec soin tous les caractères, et il a le premier fait voir que ce n'était ni une matière grasse, comme quelques chimistes l'avaient supposé, ni une substance comparable à de la gélatine animale, comme d'autres l'ont admis. M. Longchamp a cru pouvoir conclure de ses expériences que la fibrine était, de tous les produits connus, celui dont elle se rapprochait le plus. Ainsi, selon cet habile chimiste, les eaux thermales renferment l'élément de la charpente animale, et cet élément existe dans toutes les eaux thermales de quelque nature qu'elles soient. Je n'ai eu occasion, je le répète, d'observer que celles des eaux de Néris, et les caractères que j'y ai reconnus sont bien ceux indiqués par M. Longchamp. Cependant je dois dire que là je n'ai pas vu, comme M. Longchamp l'a vu ailleurs, la barégine à l'état glaireux ou filamenteux et incolore, dans les réservoirs souterrains. Le docteur Monluc, inspecteur de l'établissement des eaux de Néris, a eu la bonté de m'en faire ouvrir plusieurs, et nous n'avons aperçu qu'un simple dépôt comme pulvérulent, noirâtre ou ocreux, qui semblait être plutôt comme une sorte de détritus des dalles, qu'une matière analogue à la barégine.

Lorsqu'une eau thermale s'écoule à l'air, dit M. Long-

amp, « la barégine ne se présente plus en gelée; mais m longs filamens blancs, qui flottent dans l'eau, et que les baigneurs prennent souvent pour de la filasse. »
A Néris, je n'ai rien vu de semblable; les bassins, couverts où l'eau thermale est constamment courante, ntiennent cette substance à l'état gélatineux; ce sont s masses plus ou moins spongieuses, et dont les cellules nt remplies d'un gaz que j'ai trouvé être composé enron de 40 pour 0/0 d'oxigène et 60 d'azote. Il suffit, our recueillir ce gaz, de renverser un flacon plein d'eau t muni d'un entonnoir, au dessus d'une de ces masses e limon, encore fixée au sol ou sur les parois du bassin. In agite cette masse, à l'aide d'un bois, et le gaz en iillit de toutes parts. M. Longchamp, après avoir fait emarquer que la barégine est primitivement incolore, joute que, si l'eau thermale vient à se mélanger à un ilet d'eau ordinaire, de suite les filamens, qui se forment, sont colorés en vert; d'où il conclut que la barégine verte est un produit altéré, et qu'elle a reçu sa couleur de l'oxigène contenu dans l'eau. J'ignore si la source principale de Néris, qu'on désigne sous le nom le Puits-de-la-Croix, reçoit souterrainement les eaux l'une source ordinaire; mais ce qu'il y a de certain, c'est que le limon qui se dépose sur les parois internes des argelles est d'un vert si foncé, qu'il en est presque noir; tandis que celui des bassins subséquens où il est beaucoup plus exposé au contact de l'air et de la lumière st d'un vert clair, ou gris, ou bleuâtre, et cependant le az qui se dégage spontanément des puits est de l'azote resque pur; tandis que celui qui pénètre de toutes parts e limon des bassins contient environ 40 pour 0/0 d'oxi-

gène. Ce gaz ranime un peu la combustion des corps enflammés. A chaque fois que j'ai répété son analyse par le phosphore, celui-ci semblait avoir subi une combustion vive; il s'était fondu et avait coulé en larmes plus ou moins alongées : à la vérité ces expériences ont été faites dans le mois de juin, et par une température de 20 à 22°. Ce gaz du limon, si riche en oxigène, ne semblerait donc pas être ici la cause essentielle du plus ou moins de coloration de la barégine; mais quant au fait de l'altération de cette substance, j'irai plus loin que M. Longchamp, et je dirai que, colorée ou non, elle est à mon avis le résultat d'une altération, et je crois que, du moment où elle devient perceptible à nos sens, elle n'est plus dans son état normal, et que ce n'est point ainsi que l'eau la contient. S'il est vrai, comme je le pense, que ces eaux thermales jouissent de quelque efficacité, je l'attribuerais plus volontiers à cette substance inconnue qu'à aucune de celles qui co-existent. Il est probable qu'elle est azotée, et par cela même plus susceptible de s'assimiler à nos organes. Ce qu'il y a de bien positif, c'est qu'au moment de son émission, l'eau est parfaitement limpide; que renfermée dans un vase, elle n'y dépose rien; qu'elle y conserve toute sa transparence, et qu'il faut nécessairement le concours de l'air et de la lumière pour que cette matière glaireuse puisse se manifester, et que la réaction qui en résulte donne lieu à un dégagement de gaz qui se loge dans les cellules de cette matière. En un mot, il y a ici, selon moi, production organique; et il faut bien que les botanistes en aient jugé ainsi, puisqu'ils en ont donné une description, et qu'ils lui ont assigné une dénomination particulière. M. Richard a bien

voulu, à ma prière, examiner deux échantillons que je lui ai remis; l'un avait été recueilli dans le Puits-de-la-Croix, et l'autre dans les bassins. Selon cet académicien, ces deux échantillons ne renfermaient que la même plante, qui était une modification du *Tremella thermalis* de Thore, *Anabaina thermalis* de Bory de Saint-Vincent, dont ce dernier a fait une espèce distincte, sous le nom d'*Anabaina monticulosa*, décrite à l'article Oscillariées du dictionnaire classique d'histoire naturelle (t. 12, p. 484).

M. Longchamp (1) dit que la Barégine, dans son plus grand état de pureté, ressemble à une gelée de pied de veau; qu'elle est parfaitement inaltérable à l'air, etc., etc. Je puis affirmer que les sources thermales de Néris ne charrient rien de semblable, et que l'organisation de cette tremelle suit les différentes périodes que j'ai indiquées. M. Longchamp pense que la barégine, telle qu'il l'a décrite, est en solution dans l'eau; mais de deux choses l'une, c'est ou ce n'est pas une matière organisée, et on ne conçoit pas qu'une matière organisée puisse se dis-

(1) M. Longchamp m'a reproché, dans sa réclamation à l'Académie, de n'avoir pas consulté son analyse des eaux de Vichy publiée en 1825, où j'aurais trouvé des observations tout à fait conformes aux miennes. J'avoue que je n'ai consulté que son mémoire de 1833, parce que je l'ai considéré comme le résumé de toutes ses recherches sur ce point; et là, M. Longchamp après avoir établi (p. 12) que la barégine est un principe qui existe *dans toutes les eaux thermales de quelque nature qu'elles soient*, dit qu'elle y est *en dissolution* et qu'elle s'en sépare *par l'évaporation*, etc.; j'ai nécessairement dû croire que c'était là l'opinion à laquelle M. Longchamp s'était définitivement fixé.

soudre et se reproduire par l'évaporation. On a bien reconnu dans le résidu de l'évaporation de ces eaux thermales une matière azotée ; mais je ne sache pas qu'on en ait obtenu une matière gélatineuse par une évaporation, quelque ménagée qu'elle ait été. J'ai fait évaporer spontanément dans deux plats de porcelaine, et à la simple chaleur des étuves de Néris de l'eau de la source, et je n'ai pas aperçu la plus légère trace de gelée à aucune époque de l'évaporation. Il est donc plus que douteux, à mon avis, que celle qui se dépose dans les bassins soit le résultat de l'évaporation, car elle s'y produit en trop grande quantité ; et si on considère que cette eau y subit un courant très rapide, on concevra que son séjour est trop court pour qu'elle y éprouve une évaporation notable, et que par conséquent elle ne peut pas y déposer de la barégine qui, selon M. Longchamp, n'entre que pour 1/500 millième dans la composition de cette eau. Il y a d'ailleurs une autre observation à faire, c'est que si la barégine, telle que j'ai pu l'observer à Néris, est simplement le produit de l'évaporation de l'eau, et non le résultat d'une sorte de réaction qui se manifeste entre quelques uns des principes qu'elle contient, et d'autres pris dans l'atmosphère, je ne vois pas trop comment on pourrait se rendre compte de la grande quantité de gaz dont les cellules de cette matière se trouvent entièrement remplies. Ne semblerait-il pas naturel de penser que cette sécrétion gazeuse, si je puis m'exprimer ainsi, est la portion des principes qui se sont trouvés en présence, et qui n'ont pu être assimilés pendant le développement de cette plante.

Reste à savoir maintenant comment se produit cette

anisation. J'avoue qu'il me serait bien difficile d'é-
:tre une opinion positive à cet égard, car je n'en vois
une explication plausible. Deux hypothèses princi-
es se présentent, et je ne sais laquelle des deux paraî-
la plus vraisemblable. On ne peut pas admettre qu'il
it organisation, sans supposer que les séminules qui
donnent naissance soient amenées par l'eau thermale
:-même, ou bien qu'elles y soient déposées par l'air
nosphérique; mais dans le premier cas il faudrait qu'il
stât dans le sein de la terre, et depuis des siècles, une
ovision inépuisable de ces séminules, et s'il était vrai
'elles fussent ainsi transportées par les eaux, comment
pourrait-il alors que ces eaux demeurassent d'une
npidité si parfaite, et qu'elles ne produisissent aucun
pôt quand on les enferme dans des vases appropriés :
au contraire on préfère admettre que ces séminules
nt apportées par l'atmosphère, ce qui s'accorderait
ieux avec la limpidité des eaux, comment alors conce-
oir que cette végétation ne commence pas par la surface
: l'eau où doivent naturellement se déposer et se main-
nir ces corpuscules si légers, et que les moindres vents
nt voguer à leur gré. Peut-être sera-t-on tenté d'avoir re-
ours à une sorte de force attractive qui les ferait graviter
ers le sol, et il se peut qu'il en soit ainsi; mais cela ne
raît guère probable. D'ailleurs ces séminules ne voya-
ent pas seules sans doute, et cependant là, c'est toujours
a même plante qui se produit. On dira, je le sais, que
à aussi seulement se trouvent réunies les circonstances
nécessaires à leur développement : soit; mais alors si
'ensemble de ces circonstances est si peu commun, d'où
peuvent donc provenir toutes ces séminules, qui n'ont

pu aussi elles se produire que sous ces mêmes influences. Je ne crois pouvoir mieux faire, dans cette incertitude, que d'en référer aux botanistes, et de leur demander s'il y a bien réellement là organisation, ou si cette organisation si simple est nécessairement la conséquence du développement d'un embryon.

Comme M. Longchamp est sans contredit celui de tous les chimistes qui a le mieux étudié cette matière, nous devons enregistrer avec soin toutes les idées qu'il a émises sur ce point, et je pense qu'il verra avec plaisir susciter de nouvelles discussions sur un sujet qu'il a jugé lui-même, et avec raison, d'une si haute importance. Je n'ai nullement la prétention d'avoir mieux apprécié les phénomènes que d'autres; mais il me suffit d'avoir conçu une opinion différente de celles qu'on a fait connaître, pour me croire obligé dans l'intérêt de la vérité de soumettre aussi la mienne, afin qu'on en puisse juger. Ceci étant bien entendu, je rappellerai un passage du dernier mémoire de M. Longchamp sur les eaux thermales. « Depuis « long-temps, dit ce chimiste, les personnes qui ont « observé les eaux thermales ont signalé une matière « organique azotée que présentent un assez grand nombre « de ces eaux. Mais comment expliquer l'existence d'une « matière azotée dans le sein de la terre? J'avoue que « pendant long-temps ce fait a été pour moi un des plus « remarquables que nous présentât l'étude du globe, et « sans cesse ma pensée y revenait sans que mon étonnement « diminuât. Aujourd'hui la production de cette « matière ne présente plus rien de surprenant, car j'ai « fait voir que c'était tout simplement le résultat de la

« conversion de la matière végétale des eaux pluviales « en matière azotée : l'azote, comme la matière végétale « des eaux pluviales, est contenu dans l'eau; et l'union « de ces deux substances s'opère sous la double influence « d'une forte pression et d'une haute température. »

En supposant qu'une organisation, si organisation il y a, puisse s'opérer sous de telles influences, je ne vois pas trop comment concilier cette opinion avec celle précédemment émise par le même auteur, à la page 8 du même mémoire.

« Il existe, dit M. Longchamp, de l'ammoniaque dans « les eaux sulfureuses des Pyrénées; ce fait est nouveau, « et je suis le premier qui ai trouvé cet alcali dans les « eaux thermales; enfin on y trouve encore une matière « particulière que j'ai appelée *barégine*. Or, il a fallu « de l'hydrogène pour former cette ammoniaque; il en a « fallu pour former la matière animale, *il y a donc eu* « *décomposition d'eau* (1), *dont l'hydrogène a servi à* « *la formation de la barégine* et de l'ammoniaque, et « l'oxigène a été absorbé par le silicium. »

M. Longchamp ne dit pas si les eaux thermales, qui ne sont point sulfureuses, contiennent aussi de l'ammoniaque; mais en admettant, pour ne point embarrasser la question, qu'elles en renferment toutes également, on voit que dans un cas M. Longchamp fait résulter la barégine d'une simple addition d'azote, à la matière

---

(1) J'ai souligné ce passage, parce que M. Longchamp, dans sa réclamation à l'Académie, a prétendu que c'était à tort que je lui avais attribué cette opinion.

organique végétale, contenue dans les eaux de pluie, et que dans l'autre il fait intervenir les élémens de l'eau pour la production de cette même matière. Tant d'incertitudes dans l'esprit de ceux qui se sont le plus occupé de cette singulière substance fait voir combien il est difficile, dans l'état actuel des choses, de se faire une idée nette sur sa préexistence et sur sa nature. La difficulté serait bien plus grande encore, si on n'admettait pas avec M. Longchamp que *toute eau thermale provient de réservoirs intérieurs, qui sont alimentés par les eaux des pluies*; car alors on éprouverait un grand embarras pour se rendre compte de la présence d'une manière organique dans ces eaux, et on ne saurait d'où peut provenir le gaz azote qu'elles dégagent. Tandis que dans la manière de voir de M. Longchamp, qui, selon lui, est toute rationnelle, puisqu'elle se déduit de ses propres observations, tout s'explique parfaitement. Ainsi, après avoir établi par suite de l'examen comparatif des principales sources thermales sulfureuses des Pyrénées, qu'elles ont toutes à très peu près la même composition, qu'elles contiennent toutes du sulfure de sodium, du chlorure de sodium, et de plus du sulfate de soude, de la silice, de la soude et de la potasse à l'état caustique, de la magnésie et de la chaux, tout ceci en quantité minime; et enfin quelques traces de barégine, d'ammoniaque, et quatre centimètres cubes de gaz azote par litre d'eau; M. Longchamp fait remarquer que la présence des deux premiers composés donne une grande probabilité à l'idée émise par Davy, sur la présence d'une certaine masse de radicaux métalliques dans l'intérieur du globe. En se rappelant que ce sont les eaux de pluie, c'est-à-dire des eau

d'air, qui alimentent ces sources, selon M. Long-
on concevra sans peine avec lui que le sulfate de
uisse provenir de l'oxigénation du sulfure, par
la réaction de l'air contenu dans l'eau sur la
ntérieure du globe. La présence des bases libres
araissent dans l'analyse seraient une conséquence
même réaction, et de là résulterait aussi la mise
té de l'azote contenu dans l'air de l'eau pluviale;
gchamp a pu sur une source assez heureusement
pour cela mesurer exactement la quantité d'azote
dégageait, et il a reconnu que cette quantité
à celle retenue en dissolution dans l'eau ne repré-
pas la moitié du volume de l'azote contenu dans
uviale ordinaire, et il trouve l'emploi de ce dé-
s la composition de l'ammoniaque et de la baré-
nsi tous ces résultats semblent se prêter un mutuel
et présenter un ensemble bien concordant. Ce-
t, malgré tant de probabilités, je ne saurais, je
admettre toutes les conséquences que M. Long-
déduit de ses expériences, et malgré toutes les
tions si savamment discutées par M. Arago, dans
re de 1835, je ne pense pas que l'eau thermale
s soit alimentée par les eaux pluviales. Je me
ur des faits principaux : 1° sur la constance du jet
ion; 2° sur la constance de la température de
e n'ai cependant fait, il faut l'avouer, aucune
ce sous ce rapport; mais il résulte des divers
emens que j'ai pu recueillir sur les lieux, qu'on
jamais aperçu que le niveau des puits ait éprouvé
iations notables, soit que les saisons aient été
u pluvieuses, et certes l'occasion serait belle

pour s'apercevoir de cette influence, car il s'est rarement rencontré une sécheresse plus long-temps continuée que celle que nous éprouvons cette année, et cependant j'ai reçu tout récemment une lettre dans laquelle on m'affirme qu'on ne remarque actuellement aucune diminution sensible, ni de volume, ni de température. M. le docteur Monluc m'a assuré qu'il avait toujours trouvé la température de la source principale entre 44 et 45°. Toutes les fois, comme dit M. Arago, qu'on observe des modifications de températures et de quantités, correspondantes au plus ou moins d'abondance des eaux pluviales, il faut bien reconnaître leur influence, et admettre qu'elles concourent à alimenter ces sources variables; mais il faudra bien aussi admettre qu'elles n'ont aucune communication avec celles qui dans tous les temps de l'année, et indépendamment des saisons, offrent et la même température, et le même niveau. A quelle cause devons-nous donc rapporter cette uniformité de température? Sera-ce comme le pense M. Longchamp (1), à un amas de

---

(1) M. Longchamp affirme dans ses réclamations à l'Académie, qu'il n'a jamais dit, ni laissé entendre quelque chose qui ressemble à cette hypothèse. Voici le passage du mémoire de M. Longchamp sur lequel je me suis fondé pour lui attribuer cette idée.

(P. 24) « Après avoir découvert les métaux des alcalis et avoir « ainsi rendu probable la nature composée des terres, considérant « d'ailleurs la chaleur qui se dégage dans les phénomènes volcaniques, « Davy a cru voir dans l'intérieur de notre globe, une masse de corps « non oxidés, et il expliquait par l'action de l'eau sur ces corps le « *dégagement de la chaleur nécessaire* pour fondre les laves et la « production des flammes que les volcans lancent dans les airs. C'était « une hypothèse digne du génie de Davy, mais enfin aucun fait ne « prouvait que le noyau de la terre était composé *de corps non oxidés.*

ıdicaux combustibles, ou bien à la température natu-
elle du globe. Cette dernière hypothèse me paraît beau-
oup plus concordante avec les faits. En effet si, comme
le pense, les eaux pluviales n'ont aucun accès aux
ources de ces eaux thermales, il devient entièrement
robable que ce réservoir est situé à une grande profon-
eur, autrement elles y arriveraient nécessairement par
uelques fissures. Si de plus leur température est con-
tante, il faut bien qu'à cette uniformité corresponde
ne source de chaleur toujours identique. Or, je le de-
nande, si cette chaleur était alimentée par un amas de
ombustibles, n'en devrait-il pas résulter de fréquentes
ariations, et cette masse quelle qu'elle ait été, et qui
lure déjà depuis des siècles, ne devrait-elle pas arriver à
on terme. Ne voyons-nous pas des intermittences dans
es volcans, et n'en a-t-on pas vu s'éteindre sans retour.
Je crois qu'en y bien réfléchissant, on reconnaîtra que
a chaleur centrale de la terre peut seule satisfaire à cette
niformité de température, et qu'on pourrait, en s'é-
ayant sur les observations de Fourrier, calculer à quelle
profondeur sont situés ces réservoirs.

M. Longchamp attribue la présence du sulfure dans

« C'est encore un des résultats remarquables de mes travaux sur les
« eaux minérales d'avoir rendu probable l'hypothèse de Davy, en
« faisant connaître par la discussion de l'analyse des eaux thermales
« sulfureuses des Pyrénées que les principes salins ne peuvent provenir
« *que d'une masse non oxidée*. La discussion que j'ai établie prouve
« d'une manière incontestable, que les eaux thermales sulfureuses
« qui se produisent dans une chaîne de montagnes de quatre-vingt-
« cinq lieues proviennent toutes de *l'action de l'eau sur une masse*
« *non oxidée*, » etc.

les eaux thermales sulfureuses à des amas souterrains de bases combustibles, dont Davy avait admis l'existence. Mais s'il en était ainsi, pourquoi donc ces eaux entraîneraient-elles de si faibles proportions de combinaisons aussi solubles? Qu'on se représente une masse quelconque de ces agglomérations métalliques ou combustibles, n'est-il pas vrai qu'aussitôt qu'elles recevront le contact de l'humidité, il y aura chaleur produite, dégagement d'hydrogène, et même déflagration, si l'air peut avoir accès; n'est-il pas vrai encore que les oxides très solubles de potassium et sodium seront immédiatement enlevés, et qu'il en sera de même pour les sulfures alcalins, toutes les fois qu'ils auront pu se former? On ne voit réellement aucune raison plausible, pour que ce lessivage soit si lent et si régulier. Comme ces eaux contiennent simultanément des sulfures et des sulfates, M. Longchamp attribue la présence de ces derniers à l'oxigénation des sulfures; mais ne se pourrait-il pas, et c'est ici pure hypothèse, que les sulfures provinssent au contraire de la décomposition des sulfates. Rien ne répugnerait, selon moi, à l'admettre, car il suffirait pour cela de masses contenant quelques portions de sulfate qui se trouveraient en contact à une haute température avec des vapeurs sulfureuses; il n'y a rien là que de très possible, puisque tous ces élémens se rencontrent pour ainsi dire dans chaque point du globe. Si ces masses sont des roches dures, on concevra qu'elles ne pourront se dégrader que couches par couches, et que les eaux thermales qui coulent à leurs pieds en lessiveront successivement et régulièrement les détritus. Mais s'il en était ainsi, on se demanderait sans doute d'où pourrait provenir l'azote qui

se dégage des eaux thermales sulfureuses, et je demanderais à mon tour d'où provient celui qui se manifeste dans les eaux thermales qui ne contiennent pas un atome de sulfure, telles que celles de Néris? Il est clair que là le sulfure ne contribue en rien à l'émission de l'azote, et je ne vois pas pourquoi il en serait autrement dans les autres. Je ne me suis pas trouvé en position de pouvoir mesurer la quantité relative d'azote qui se dégage, et de la comparer à celle fournie par les eaux sulfureuses que M. Longchamp a trouvé être de 4.cc. pour litre; mais je la crois au moins aussi grande; les solutions alcalines y déterminent une absorption à peine sensible, le phosphore n'y a produit aucune diminution de volume; cet azote est donc à très peu près pur, autant du moins qu'il m'a été possible d'en juger par les moyens que j'avais à ma disposition. Néanmoins je crois, comme M. Longchamp, que cet azote a appartenu primitivement à de l'air atmosphérique, et ce qui me porte à l'admettre, c'est que l'eau qu'on recueille, en faisant bouillir cette eau, contient au-delà du double de la quantité d'oxigène que renferme l'air ordinaire; mais la manière dont cet azote est rejeté de la source me porterait volontiers à admettre qu'il n'a pas été préalablement dissous dans l'eau. Ce qui me paraît certain, c'est qu'il ne se dégage pas par suite d'une diminution de pression, car alors il se manifesterait une sorte d'effervescence uniforme; tandis que cette émission n'est que partielle, et pour ainsi dire intermittente. Ainsi quand on examine par un beau temps la source qui est à découvert, on reconnaît que rien ne trouble la masse de l'eau, et on remarque que les bulles de gaz de dimension très variables partent

directement du fond du puits, souvent même on y distingue l'espèce d'ondulation qu'y produit l'impulsion du courant, et on voit que les bulles de gaz sont charriées avec l'eau. Il y en a d'isolées qui sont de la grosseur du poing; d'autres qui se divisent en se heurtant contre quelques corps, et arrivent sous forme de chapelets. Rien n'est plus facile que de les recueillir parce qu'on les voit arriver de fort loin. Une autre raison me paraît encore militer en faveur de la non solution préalable; c'est la pureté de l'azote. Il me semble que s'il provenait d'une portion d'air dissous d'abord, et chassé ensuite par une élévation de température, une partie de l'oxigène l'aurait suivie, comme cela arrive dans nos expériences en petit. Nous avons beau fractionner nos produits, les premiers contiennent toujours une quantité notable d'oxigène. Je supposerais donc que cette élimination est le résultat d'un lavage long-temps continué, qui enlève la totalité du gaz le plus soluble, et une partie seulement de celui qui l'est moins. Cette opinion me paraît plus conforme à ce que nous connaissons. Il résulte en effet de l'observation de M. de Marty, rapportée par M. Biot dans les *Annales de chimie* (t. 61, p. 275), que de l'eau préalablement imprégnée d'azote absorbe exactement les 21 pour 0/0 du volume de l'air atmosphérique, comme le ferait un sulfure. M. de Marty assure que l'eau, ainsi employée, mais en grande quantité pour que l'opération soit moins longue, est un eudiomètre excellent. Voici donc en résumé l'opinion qui me paraît la plus admissible. L'eau chassée des profondeurs du globe, par suite de la pression de sa propre vapeur ou de toute autre cause, rencontre chemin faisant dans les routes sinueuses

au travers desquelles elle se fraye un passage, des espèces de grottes ou réservoirs d'air, et une partie de cet air est entraînée par le mouvement d'impulsion. Les deux fluides marchent de concert, et indépendans en quelque sorte l'un de l'autre, jusqu'à ce que d'étroits sentiers se présentent et les obligent à se confondre pendant un certain temps. Il résulte de cette espèce de collision, qu'on me pardonne l'expression, que l'oxigène est retenu par l'eau, tandis que la majeure partie de l'azote conserve sa liberté; c'est aussi en passant par cette espèce de filière, et en y subissant une grande compression, que doit se produire la combinaison azotée que nous retrouvons dans ces eaux. Il n'y a rien là, si je ne m'abuse, que puisse repousser une saine raison.

Il me reste, pour terminer cette notice, à dire un mot des gaz qui se dégagent des eaux thermales. M. Longchamp, en résumant ses observations sur ce point, rappelle que M. Anglada et lui ont constaté que c'était de l'azote qui se dégageait des eaux sulfureuses des Hautes-Pyrénées. M. Longchamp a reconnu depuis qu'il en était de même pour les eaux non sulfureuses de Néris et de Bourbonne-les-Bains, et il dit avoir trouvé de 6 à 8 pour cent d'oxigène dans la source de Plombières, dite du *Capucin*; puis il ajoute que Priestley avait antérieurement vu que l'air, qui se dégage de la source de Bath, contient un peu moins d'oxigène que l'air atmosphérique, et enfin que quatre professeurs de l'académie de Genève, qui ont examiné la source de Saint-Gervais, située dans l'ancien département du Leman, avaient constaté que le gaz, qui se dégage au griffon de cette source, était un mélange d'oxigène et d'azote contenant beaucoup plus

d'oxigène que l'air atmosphérique. M. Longchamp croit pouvoir révoquer en doute cette dernière observation, comme étant contraire à toutes celles qui lui sont propres. Je ferai remarquer cependant, d'après le peu que j'ai eu occasion de voir moimême que, quand l'eau thermale de Néris a séjourné dans les bassins, et qu'il s'y est développé du limon, toutes les vésicules de cette espèce de réseau vasculaire sont remplies, comme je l'ai déjà dit, d'un gaz qui contient près de 44 pour 0/0 d'oxigène et le reste d'azote (1). Ce gaz se dégage quelquefois spontanément; mais le plus ordinairement il faut exercer un peu de pression sur ces masses vasculaires. Ainsi on voit que pour les eaux de Néris, le gaz qui se dégage au premier moment de l'émission de la source est de l'azote presque pur; que celui que l'eau retient en dissolution, malgré sa température élevée, est un mélange d'azote et d'oxigène beaucoup plus riche en oxigène que l'air atmosphérique; et enfin que celui renfermé en abondance dans le limon contient également une très forte proportion d'oxigène. On conçoit d'après cela que le rapport de ces deux gaz peut subir beaucoup d'anomalies, puisqu'à part, l'azote qui se dégage au moment même de l'émission, tout le reste est la conséquence d'une altération de l'eau elle-même, ou du moins d'une réaction des principes qu'elle renferme. Je suis disposé à croire que cette réaction spontanée et surtout que cette surabondance d'oxigène ne sont point étrangères aux qualités médicales de ces eaux. Si cette conjecture venait à se vérifier, on

---

(1) Je me suis servi pour cette expérience d'un tube gradué et d'un long cylindre de phosphore soutenu sur une tige métallique.

conçoit combien il deviendrait important de les administrer avant qu'elles aient pu se dépouiller, par leur séjour dans l'air, de la totalité ou d'une partie du gaz qu'elles contiennent à leur arrivée. La présence de cet air très oxigéné permettra peut-être aussi de concevoir le mode d'action de ces eaux sur les malades qui sont soumis à leur influence. Le docteur Edwards nous a démontré (*Annales de chimie et de physique*, t. 10, p. 5) la grande influence que l'air contenu dans l'eau exerçait sur la vie des Batraciens, et il est probable aussi que nos organes doivent en recevoir dans quelques cas une influence plus ou moins marquée.

On trouvera peut-être déplacé que, n'ayant vu, et pour ainsi dire qu'en passant, une seule source thermale, j'ose me mettre en quelque sorte en opposition avec des observateurs bien justement accrédités, et qui ont eu occasion de beaucoup voir et de beaucoup méditer sur un pareil sujet. Je conviens qu'il y a bien quelque témérité à en agir ainsi; mais, comme après tout, je parle de conviction, et que je ne trouve aucune honte à ne pas avoir raison, je soumets mes idées avec confiance, et je me féliciterai si elles ont pu suggérer, même à mes propres dépens, un débat qui puisse tourner au profit de la science et de l'humanité.

Mémoire concernant l'Action de la Diastase sur l'Amidon de pommes de terre;

Par R. T. Guérin-Varry.

Examen du sucre d'amidon préparé avec l'acide sulfurique, et du sirop de dextrine de la fabrique de MM. Fouchard.

C'est à M. Dubrunfaut qu'on doit la découverte de la propriété dont jouit l'empois d'amidon de pommes de terre, de se transformer en sucre et une matière gommeuse sous l'influence de l'eau, de la chaleur et de l'orge germée. Ce chimiste en a fait de belles applications à la préparation de plusieurs produits employés dans les arts, tels que la bière, l'eau-de-vie de pommes de terre et un sirop économique.

Après lui, MM. Payen et Persoz isolèrent le principe actif de l'orge germée, auquel ils donnèrent le nom de *diastase* (1). Ils publièrent sur cette substance et sur ses réactions, deux mémoires dont ils ont déduit de nombreuses conséquences, parmi lesquelles je ne citerai que celles qui se rapportent spécialement aux recherches qui font l'objet de ce travail.

D'après M. Payen,

1° L'amidone est transformée tout entière par la dias-

(1) J'adopterai cette dénomination quoiqu'elle ne soit pas convenable, comme on le verra bientôt.

tase en un sucre incristallisable et en une gomme dont la somme des poids est égale à celui de l'amidone;

2° Ce sucre et cette gomme, séparés l'un de l'autre, ou dissous dans la même liqueur, n'éprouvent aucune transformation de la part de la diastase. Tous deux sont insolubles dans l'alcool depuis 95 centièmes jusqu'à l'état anhydre.

Telles étaient les principales conclusions auxquelles était arrivé M. Payen, lorsque j'entrepris le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie. Il est divisé en trois parties : dans la première, je m'occupe de l'action de la diastase sur l'amidon à diverses températures; dans la seconde, j'examine le sucre qui est produit par cette action, comparativement à celui qu'on prépare avec l'acide sulfurique. La troisième partie est consacrée à l'étude de la matière gommeuse qui prend naissance dans la réaction de la diastase sur l'empois d'amidon, et à l'examen du sirop de dextrine de la fabrique de Neuilly.

PREMIÈRE PARTIE.

Action de la diastase sur l'amidon à diverses températures.

§ I.

Dans leurs Mémoires, MM. Payen et Persoz ne font pas mention des quantités de sucre et de matière gommeuse qu'on obtient avec des proportions déterminées d'amidon, de diastase et d'eau. M. Payen a vu seulement qu'après la réaction complète de la diastase sur l'amidon,

le résidu de l'évaporation à siccité de la solution, donne un poids égal à la somme des poids de la diastase et de l'amidone ; cependant il en conclut que les élémens de l'amidone sous l'influence nouvelle, se sont arrangés dans un autre ordre, mais sans aucune perte appréciable.

Cette conclusion ne me semble pas rigoureuse, car il faudrait, pour qu'elle le fût, que ce chimiste eût séparé du résidu la quantité de diastase employée, et qu'il eût démontré par l'analyse que sa composition élémentaire est la même qu'avant de l'avoir mise avec l'amidon ; il faudrait en outre qu'il eût trouvé la composition élémentaire de l'amidone équivalente à celle du sucre, plus à celle de la matière gommeuse. Or, comme l'auteur n'a donné aucune analyse, il est impossible d'admettre ses conclusions.

Parmi les nombreux problèmes que présente l'action de la diastase sur l'amidon, le premier qui me parut important de résoudre, fut de déterminer le temps et la quantité de diastase nécessaires pour convertir un poids donné d'amidon en sucre et en matière gommeuse, à une température connue et avec une proportion d'eau également connue.

A cet effet, 100 grammes d'amidon furent réduits à l'état d'empois avec un litre d'eau à 70°, on y ajouta 1g de diastase (1), et au bout de dix minutes d'agitation, la

---

(1) Cette substance a été préparée et purifiée par le procédé indiqué par MM. Payen et Persoz dans leur premier mémoire. Je ferai remarquer seulement que l'évaporation et la dessiccation ont été effectuées sous le récipient de la machine pneumatique.

matière fut complétement liquéfiée. Après avoir tenu la liqueur pendant une heure entre 70 et 75°, on en filtra une portion : le liquide filtré, transparent et refroidi, ayant développé une couleur bleue avec une solution aqueuse d'iode, on continua de chauffer le tout pendant trois heures. A cette époque, la liqueur filtrée et refroidie se colora en bleu par l'iode, alors on ajouta 0g,7 de diastase et on chauffa pendant deux heures, au bout desquelles le liquide filtré, refroidi ainsi que les flocons, ne manifestèrent pas la moindre couleur avec l'iode. Le liquide étendu de son volume d'eau fut mis en fermentation avec 20g de levure de bière (1); le volume de l'acide carbonique recueilli pesait 7g,4342304. Or, connaissant, comme on le verra plus loin, combien 100 parties de sucre cristallisé obtenu à l'aide de la diastase et de l'amidon fournissent d'acide carbonique, il m'a été facile de calculer combien ce poids représentait de sucre; j'ai trouvé qu'il correspondait à 17g,58.

Ainsi donc, à une température comprise entre 70 et 75°, 100 parties d'amidon y compris les tégumens, mises avec 1000 parties d'eau et 1,7 partie de diastase ajoutée en deux fois, n'ont donné que 17,58 parties de sucre.

Cette quantité de sucre est loin d'être le *maximum* de ce qu'on peut obtenir en employant le même poids de diastase et beaucoup plus d'eau; car je tiens de M. Dubrunfaut, que plus l'empois est liquide, plus il y a de sucre produit, toutes choses égales d'ailleurs, c'est-à-

---

(1) Pour éviter des répétitions, je dois prévenir que la levure dont je me suis servi dans toutes mes expériences a été séparée de la fécule qu'elle pouvait contenir.

dire à la même température et avec la même proportion d'orge germée.

Pour déterminer quelle était l'influence de l'eau et de la diastase, j'ai procédé comme il suit :

8g,16 d'amidon furent délayés avec 50 gr. d'eau froide et versés dans 200 gr. d'eau bouillante, on ajouta 50 gr. d'eau froide pour enlever les globules qui adhéraient au vase : on obtint un empois fluide qu'on porta à 65° et dans lequel on mit 0g,5 de diastase dissous dans 20 gr. d'eau froide. Après avoir tenu le liquide entre 60 et 65° pendant une heure, il ne manifesta pas la moindre couleur avec l'iode; il en fut de même des tégumens. Ce liquide soumis à la fermentation produisit un volume d'acide carbonique correspondant à 7g,0925 de sucre.

Il en résulte que 100 parties d'amidon réduites à l'état d'empois avec environ 39 fois leur poids d'eau, puis mêlés avec 6,13 parties de diastase dissoutes dans 40 parties d'eau, fournissent entre 60 et 65° 86,91 parties de sucre.

Cette expérience montre combien les proportions d'eau et de diastase influent sur la quantité de sucre produit. Elle s'accorde avec les résultats auxquels M. Dubrunfaut est arrivé en faisant seulement varier la quantité d'eau. Cet habile chimiste obtint jusqu'à 90 de sucre pour cent d'amidon, en employant 25 parties d'orge germée et environ 45 parties d'eau.

Je ne doute pas qu'en se servant d'une proportion encore plus grande d'eau et d'un peu plus de diastase, ou d'orge convenablement germée, on ne vint à bout de transformer entièrement en sucre l'amidon à l'exception des tégumens.

On exposera plus loin les raisons pour lesquelles cette ransformation doit avoir lieu.

Le mode d'agir de la diastase sur l'empois d'amidon tant inconnu, je cherchai si pendant cette réaction, il 'y aurait pas dégagement ou absorption de gaz.

En conséquence, j'ai pris une cornue tubulée bouchée l'émeri, et dont le col avait été usé sur celui d'un balon tubulé. La tubulure de celui-ci portait un bouchon le liége dans lequel entrait à frottement un tube reourbé qui s'engageait sous une éprouvette pleine de nercure. Après avoir luté ce bouchon et m'être assuré que l'appareil était hermétiquement fermé, j'introduisis lans la cornue de l'empois composé de 100 gr. d'amidon t d'un litre d'eau que j'avais mélangé avec 1g,7 de diasase. Je notai la température et la pression au commenement de l'expérience : le mélange fut tenu entre 70 t 75° pendant le même temps que dans l'expérience aite au contact de l'air. L'opération étant terminée, je aissai refroidir tout l'appareil distillatoire, et en obserant la pression et la température, je trouvai qu'il n'y vait eu ni absorption ni dégagement de gaz. La petite quantité de liquide contenue dans le ballon avait l'odeur le l'empois, elle n'a pas développé la moindre couleur vec l'iode ; du reste, la liqueur de la cornue était très laire, elle renfermait du sucre, une matière gommeuse t des tégumens.

Après avoir démontré qu'il n'y avait ni absorption ni légagement de gaz pendant la réaction de la diastase sur 'empois d'amidon, il restait à examiner si cette réaction erait la même dans le vide.

J'ai donc mis au fond d'un tube de verre, fermé à l'une

de ses extrémités, $0^g,17$ de diastase, et par dessus 10 gr. d'amidon que j'ai recouverts d'une couche d'eau haute de 28 centimètres, dont le poids était de 60 gr.; le tube ayant été effilé à la lampe, je le plaçai dans le vide où il est resté jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de bulles d'air : le tube ayant été rapidement retiré du vide, j'ai porté à l'ébullition l'eau de la partie supérieure, et j'ai fondu la pointe effilée. Après m'être assuré qu'il imitait assez bien le *marteau d'eau*, je l'ai tenu pendant huit heures entre 70 et 75°, en ayant la précaution de l'agiter de temps en temps. Au bout d'un quart d'heure, l'empois fut liquéfié à l'exception d'un petit grumeau qui ne le fut qu'après une heure. Je cassai l'extrémité effilée du tube, et je jetai la matière sur un filtre; le liquide filtré était diaphane, il ne manifesta aucune couleur avec l'iode, il renfermait du sucre et une matière gommeuse. Les flocons bien lavés ont pris une légère teinte rose avec ce réactif, ce qui est dû sans aucun doute à ce que ceux-ci se précipitant au fond du tube, leur contact avec la diastase n'a pas été aussi intime que quand on peut agiter facilement la matière.

En réfléchissant à l'action énergique que la diastase exerce sur l'empois à l'aide de la chaleur et de l'eau, je présumai qu'elle agirait à la température ordinaire; c'est ce que prouve l'expérience suivante :

On fait bouillir 100 gr. d'eau, on les retire de dessus le feu et on y verse 30 gr. d'eau froide tenant en suspension $8^g,16$ d'amidon, on agite rapidement; il se forme un empois très homogène, qu'on laisse refroidir à la température de l'air ambiant (elle était de 20°); on ajoute 1 gr. de diastase dissous dans 30 gr. d'eau froide;

[redacted]

on remarque que l'empois se liquéfie aux endroits où tombe la dissolution. En remuant, la liquéfaction est complète au bout de dix minutes; on continue d'agiter pendant cinq minutes, après quoi on abandonne la matière à elle-même pendant vingt-quatre heures, en ayant soin de la remuer de temps à autre; on la mélange avec 10 gr. de levure de bière, on étend la liqueur d'un volume d'eau égal au sien, et on l'introduit dans un appareil propre à recueillir les gaz sous le mercure. La fermentation étant achevée, le volume de l'acide carbonique s'éleva, toutes corrections faites, à 1353^{cc},3 ou en poids à 2^{g},679534 qui correspondent à 6^{g},33357 de sucre.

Par suite, 100 parties d'amidon donnent 77,64 parties de sucre. Le résidu de la fermentation fut jeté sur un filtre qu'on lava convenablement; le liquide évaporé à siccité à une douce chaleur fournit une matière qui ne prit aucune couleur avec l'iode; la partie insoluble restée sur le filtre manifesta avec ce réactif des traces d'une couleur bleue-verdâtre, due probablement à une petite quantité d'amidon contenue dans la levure. Il est probable que si j'eusse employé plus d'eau, j'eusse obtenu plus de sucre.

Ainsi donc, à 20° et après vingt-quatre heures, 12,25 parties de diastase produisent avec 100 parties d'amidon, 77,64 parties de sucre.

Ce résultat me semble d'une haute importance, non seulement parce qu'on peut éviter l'emploi d'un combustible pour saccharifier l'amidon, mais encore une grande partie des dépenses que nécessite la distillation des liqueurs alcooliques faibles qu'on obtient par le procédé

ordinaire du distillateur d'eau-de-vie de pommes de terre.

En effet, on sait qu'après avoir saccharifié l'amidon à une température comprise entre 60 et 65°, on est obligé d'ajouter à la liqueur sucrée son volume d'eau froide, afin d'abaisser la température entre 15 et 25°, point où l'on commence la fermentation : on a des liqueurs très peu riches en alcool, qui sont distillées à grands frais, tandis que d'après le procédé que je viens d'indiquer, et dans lequel on remplacera la diastase par l'orge germée, le volume d'eau froide ajouté à la liqueur sucrée dans le procédé ordinaire, serait mélangé de suite avec l'empois fait à 20°, et tournerait au produit de la saccharification.

Frappé par l'expérience précédente de la facile conversion de l'empois en matière sucrée, je soupçonnai que la fluidification et la saccharification devaient se suivre de très près.

En conséquence, 4g,08 d'amidon furent réduits à l'état d'empois comme dans l'expérience ci-dessus, et mêlés à froid avec 0g,5 de diastase dissous dans 10 gr. d'eau; au bout de quinze minutes d'agitation, la masse fut fluidifiée et précipitée immédiatement par de l'alcool à 95°; le tout fut jeté sur un filtre qu'on lava avec de l'alcool à 88°, et le liquide filtré fut évaporé presque à siccité. Le résidu dissous dans l'eau fut délayé avec 4 gr. de levure, et la température du mélange fut portée à 30°. Après quarante-huit heures la fermentation étant achevée, on recueillit une quantité d'acide carbonique correspondant à 1,454082 gr. de sucre, d'où on déduit que 100 parties d'amidon produisent 35,63 parties de sucre.

tte expérience est remarquable par la quantité de obtenu, et parce qu'elle montre que la saccha-ion suit de si près la fluidification qu'on peut dire y a à peine un intervalle sensible entre ces deux omènes. Tout me porte à croire qu'ils sont pro- en partie simultanément.

que je viens de rapporter de l'action de la diastase 'empois devait me convaincre que cette substance it encore à des températures inférieures à 20°, mais ieures à 0° ; aussi ne fis-je aucune expérience pour assurer. Mais ce qui piqua ma curiosité, ce fut de r si elle agirait à la température de la glace fondante. cet effet, 0gr,816 d'amidon furent transformés en npois très homogène qu'on laissa refroidir ; on le dans la glace fondante, et on attendit qu'il en eût la température : alors on dissolvit 0gr,1 de diastase trois grammes d'eau à 20°, qu'on porta ensuite à t on versa cette solution sur l'empois qui fut flui- après un quart d'heure d'agitation, mais moins qu'à la température ordinaire. La matière ressem- à une gelée très fluide ; au bout d'une heure elle était de et coulait facilement du tube qui servait à l'agiter. s une heure et demie, les tégumens se précipitèrent, liqueur commença à s'éclaircir. La matière ayant enue à 0° en somme, pendant deux heures, on la a de la glace fondante, et on la mêla avec un léger d'alcool à 95°. Le liquide décanté fut passé au rs d'un filtre, et le précipité fut lavé convenable- t ave de l'alcool à 88°. Le résidu sirupeux, prove- de l'évaporation des liqueurs alcooliques, fut dissous l'eau, contenant de la levure. On porta la tempéra-

ture du mélange à 30° ; quand la fermentation fut terminée, on recueillit $20^{cc},611$ d'acide carbonique, ou en poids $0^{gr},0408165816з$, qui correspondent à $0^{gr},09652$ de sucre.

Il s'ensuit que 100 parties d'amidon fournissent 11,82 parties de sucre. C'est sans contredit un résultat surprenant que de voir la diastase, qui n'est ni acide, ni alcaline, liquéfier et saccharifier aussi rapidement l'empois à la température de la glace fondante. Je pense que si j'eusse laissé agir cette substance plus long-temps, il se fût formé plus de sucre.

On pourra être étonné que je n'aie pas tenté cette dernière expérience ; mais si l'on considère qu'on ne prépare qu'à grands frais de petites quantités de diastase, qu'en outre j'avais beaucoup de recherches à faire, on comprendra pourquoi je ne l'ai pas entreprise.

Ce que je viens de rapporter me fit présumer que la diastase fluidifierait l'empois à une température inférieure à zéro. Je tentai donc l'expérience suivante :

50^{gr} d'une dissolution aqueuse de sel marin, saturée à 10°, fut portée à l'ébullition, et mêlée avec 15^{gr} de cette même dissolution froide, qui tenait en suspension $4^{gr},08$ d'amidon. La température de l'empois consistant, qui résulta de ce mélange, fut abaissée jusqu'à —12°, et alors on ajouta 15^{gr} de solution saline, marquant —12°, dans laquelle on avait dissous $0^{gr},5$ de diastase. L'empois était assez épais pour qu'il ne coulât pas, lorsqu'on en prenait à l'extrémité d'une baguette. Après un quart d'heure d'exposition à cette température, il était aussi épais qu'au commencement de l'expérience ; au bout d'une demi-heure, il était un peu moins épais ; après une heure il

était moins épais, la température était de —9°. Enfin, après deux heures d'exposition entre —9° et —5°, la fluidification fut bien marquée : la matière ressemblait à une bouillie claire, et coulait à la manière d'un liquide épais. On la mêla à la température de —5° avec de l'alcool à 95°, en léger excès, et on agita. Par ce moyen on précipita la diastase ; le liquide clair fut passé au travers d'un filtre, et le précipité fut lavé avec de l'alcool à 85°. La liqueur alcoolique, distillée presque à siccité, laissa déposer du sel marin qu'on sépara du liquide. Celui-ci étendu d'eau fut porté à 25°, et mis avec de la levure de bière. Au bout de trente-six heures, il ne donna pas d'acide carbonique.

Cette expérience montre que la diastase fluidifie, dans les circonstances ci-dessus mentionnées, l'empois d'amidon entre —12° et —5°, et qu'il ne se produit pas la moindre quantité de sucre.

Voyant que la diastase avait une action si énergique sur l'empois, j'essayai quelle serait son influence sur les globules de l'amidon à la température ordinaire, à l'abri du contact de l'air.

Dans cette intention, j'introduisis sur le mercure, dans un tube gradué, 4gr,08 d'amidon avec 1gr de diastase dissous dans 30gr d'eau froide, le 5 juin, à une heure ; le 8 août, je trouvai de l'acide carbonique provenant de la décomposition de la diastase par son contact avec l'eau, et la liqueur était acide. Pendant tout le cours de l'expérience, la température a varié de 20 à 26°. Cette liqueur a donné, avec de l'alcool à 95°, un précipité qui n'était pas aussi abondant qu'il aurait dû être, en raison de la diastase employée. Le liquide alcoolique filtré a été

évaporé à une douce chaleur, jusqu'en consistance d'un sirop fort épais ; il a fourni un très petit résidu qu'on a dissous dans l'eau à 25°, avec de la levure de bière. Après soixante-douze heures, il ne s'était dégagé que quelques bulles d'acide carbonique, dont le volume ne s'élevait pas à un dixième de centimètre cube. Les grains de fécule, vus au microscope, n'offraient pas de différence avec ceux qui n'avaient pas éprouvé l'action de la diastase.

On voit d'après cela qu'un excès de diastase n'exerce aucune action sur les globules de l'amidon, tenus entre 20 et 26° pendant l'espace de soixante-trois jours.

Cette expérience est opposée à l'une de celles que M. Dutrochet a consignées dans un Mémoire, concernant la manière dont agit la diastase sur la fécule, et par suite à la théorie qu'il a donnée de cette réaction.

Pour qu'on puisse mieux apprécier la différence de nos résultats, je rapporterai le passage suivant extrait du travail de l'auteur.

La diastase, dit le savant académicien, *agit sur la substance intérieure de la fécule comme agent d'une modification de composition qui la dispose à la liquéfaction ; en vertu de cette modification, cette substance acquiert un grand pouvoir   mose. Cette dernière action physique produit l'entrée de l'eau dans la vésicule tégumentaire du grain de fécule, et le rend turgide, avec un excès tel qu'elle se crève.*

M. Dutrochet ajoute *que ce dernier effet a lieu dans l'eau froide comme dans l'eau chauffée jusqu'à 75° centigrades, mais seulement avec plus de lenteur.*

Il résulte du passage que je viens de citer que la diastase devrait faire crever les globules de l'amidon *à la*

température ordinaire; ce qui n'a pas eu lieu même après un temps considérable.

Les expériences qui suivent montrent combien on s'est trompé en attribuant à la diastase la propriété de faire crever les globules de la fécule.

§ II.

Action de l'eau à différentes températures sur la fécule de pommes de terre, comparée à celle de la diastase dans les mêmes circonstances.

MM. Payen et Persoz attribuant au principe qu'ils ont isolé dans l'orge germée la propriété de rompre les tégumens de l'amidon et de les séparer de la matière intérieure, lui donnèrent le nom de *diastase*. D'après M. Payen, l'action de la diastase s'exerce au travers des tégumens, elle occasione leur rupture par un effet d'endosmose que détermine la formation de deux substances solubles sous chaque enveloppe (*Annal Petch*, t. LVI, p. 365).

Pour que ces conséquences pussent être admises, il aurait fallu que MM. Payen et Persoz eussent démontré que les globules de l'amidon mis avec l'eau seule n'étaient pas déchirés ou crevés aux températures qu'ils ont employées, c'est-à-dire entre 65 et 75°; il aurait fallu en outre qu'ils eussent constaté qu'en ajoutant de la diastase, la rupture des globules avait lieu entre ces limites de température.

Je suis d'autant plus étonné qu'on n'ait pas fait ces expériences que M. Raspail (*Annal. des Sciences d'ob-*

serv., t. III, p. 72, année 1830) a trouvé que le tégument externe du globule d'amidon chauffé avec de l'eau au dessus de 60° seulement, se distend ou se déchire. Quoi qu'il en soit, les résultats que je vais présenter à l'Académie me semblent montrer clairement le rôle que joue la diastase.

Il était important, avant de soumettre la fécule à une série d'expériences, de constater à l'aide du microscope ce qu'elle est à l'état normal.

M. Turpin a bien voulu faire avec moi toutes les observations microscopiques, et il a eu la bonté de dessiner sous le microscope les divers changemens éprouvés par la fécule. C'est d'après les dessins de ce savant que M. Jacquemin a exécuté ceux que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Institut.

Amidon à l'état normal.—Première expérience (fig. 1).

Les plus petits grains, comme étant les plus nouvellement nés, sont sphériques. Les plus gros ou les plus âgés sont oblongs ou le plus souvent trigones, avec angles arrondis. Au centre des grains sphériques ou à l'une des extrémités des oblongs, ou sur l'un des angles des trigones, on distingue clairement le hile ou point ombilical par lequel ce corps organisé adhérait à la paroi intérieure de la vésicule mère. Autour de ce hile sont des zônes concentriques, inégales en force et en éloignement les unes des autres, et qui indiquent l'accroissement successif de cette globuline vésiculaire que l'on nomme la fécule de la pomme de terre. Ces zônes concentriques d'accroissement et le point hilaire d'où elles

ırtent, rappellent d'une manière remarquable, soit s extensions circulaires et progressives que présente coupe transversale du tronc des végétaux dicotylédons, ›it celles de certaines coquilles bivalves, soit encore les ades circulaires produites par le choc d'une pierre à ı surface d'une eau tranquille.

La globuline féculente de la pomme de terre est lisse la surface, transparente, incolore ou très légèrement acrée. On ne voit aucune granulation intérieure, ce ui prouve l'homogénéité de la matière organisable conenue dans le tégument. Mise dans l'eau froide, elle ne ui cède pas la moindre trace de matière bleuissant par 'iode. Elle est neutre aux réactifs colorés.

En observant de la globuline féculente de pommes de erre sous le microscope, nous avons vu M. Turpin et noi des grains qui, gênés dans leur développement réciproque, faute d'espace convenable dans l'intérieur de la vésicule mère, s'étaient greffés par approche tantôt par deux et tantôt par trois, comme la figure 1 le représente; dans ces deux cas, les hiles regardaient toujours l'extérieur. Ces sortes de greffes entièrement identiques avec toutes celles qui s'opèrent entre les diverses parties tissulaires du règne organique, expliquent parfaitement comment le plus grand nombre des tissus cellulaires végétaux composés d'abord de vésicules sphériques et simplement contiguës, paraissent ensuite comme s'ils étaient formés de cellules hexagonales à parois uniques pour deux cellules.

Les deux cas de soudure que nous faisons connaître aujourd'hui pourraient être bien plus complexes, puisque tous les grains de fécule contenus dans la vésicule

mère pourraient être à la fois entre-greffés les uns aux autres de manière à former une nouvelle masse de tissu cellulaire dans le tissu cellulaire ancien.

M. Biot a communiqué à M. Turpin que dans le cours de ses observations sur la polarisation de la lumière appliquée à la fécule de pommes de terre, le cas des trois grains entre-greffés s'était présenté sous son microscope.

Ces grains vésiculaires de fécule ainsi groupés par l'action de la greffe et en quelque sorte terminés, chacun par leur hile, simulent assez bien des péricarpes didymes, biloculaires, trigones, triloculaires, etc., en prenant la cicatrice hilaire pour les traces de styles.

Après avoir décrit la fécule à l'état normal, je passe aux expériences relatives à l'action de l'eau et de la diastase aidées de la chaleur sur cette substance.

Lorsqu'on tient pendant une heure, à diverses températures, trois parties d'amidon, cinquante parties d'eau avec deux parties de diastase ou sans diastase, on parvient aux résultats suivans, en ayant soin de laver à l'eau froide la fécule chaque fois qu'elle a été soumise à une expérience.

Deuxième expérience. — Température 50-53°.

Les grains de fécule ont la même forme que dans la fig. 1, soit qu'on emploie de la diastase, soit qu'on n'en emploie pas.

Sans diastase. Le liquide filtré, diaphane, évaporé presque à siccité, ne développe pas la moindre couleur avec l'iode.

Avec diastase. La liqueur filtrée, transparente, n'a

cune action sur l'iode. La levure de bière n'y produit s à 25° la moindre bulle d'acide carbonique.

Troisième expérience. — *Température* 54-55°.

Sans diastase (fig. 2). Un très petit nombre de grains siculaires, environ un sur deux cents, paraissent avoir laté en partant du hile. On aperçoit de petites fentes ii rayonnent et dont la longueur varie; elles sont den-:ulées sur leurs bords à cause des stries circulaires.

La liqueur filtrée, transparente, réunie aux eaux de vage ayant été rapprochée par la chaleur, a donné une)uleur à peine sensible avec l'iode.

Avec diastase (fig. 3). Résultat semblable au précé-:nt de la fig. 2. Quoique les déchirures aient le plus)uvent lieu à partir du hile, on trouve quelques grains ui en offrent à la partie opposée.

Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, a laissé gager avec la levure quelques bulles qui sont dues obablement à des traces de sucre.

Quatrième expérience. — *Température* 59-60°.

Sans diastase (fig. 4). On voit beaucoup de grains oilés ou fendus à partir du hile, quelques uns sont :isés avec éclat. Entre ces grains on distingue un assez 'and nombre de granules provenant de la matière so-ible échappée du sac tégumentaire; enfin il y a quel-ues grains entièrement crevés qui offrent l'aspect d'une embrane chiffonnée.

La liqueur filtrée, transparente, a fortement bleui par 'iode.

Avec diastase. Même altération que dans la fig. 4. Le liquide filtré clair a fermenté avec la levure.

Cinquième expérience. — Température 60-61°.

Sans diastase (fig. 5). Un très grand nombre de grains sont crevés ; les uns sont simplement étoilés en partant du hile, les autres sont plus ou moins déchirés. On en aperçoit qui sont réduits en chiffons.

Le liquide filtré se colore fortement en bleu avec l'iode.

Avec diastase. L'aspect des grains d'amidon est le même que dans la fig. 5.

La liqueur filtrée ne prend aucune couleur avec l'iode et fermente beaucoup plus que celle de l'expérience précédente.

Sixième expérience. — Température 61-62°.

Sans diastase (fig. 6). Presque tous les grains sont crevés et réduits à l'état de chiffons ; on aperçoit beaucoup de matière informe, agglutinée, provenant de la substance soluble intérieure.

Le liquide filtré prend une couleur d'un bleu intense avec l'iode.

En observant l'amidon dans le tube où on le chauffe, on le voit gonfler peu à peu et occuper un volume considérable, il forme avec l'eau un empois tellement consistant qu'il reste au fond du tube quoiqu'on renverse ce dernier.

Avec diastase (fig. 7). Les grains sont presque tous éventrés, mais non réduits en chiffons, comme cela arrive par l'action simultanée de la chaleur et de l'eau.

Le liquide filtré n'a développé aucune couleur avec l'iode ; il a subi la fermentation alcoolique.

En portant progressivement l'amidon jusqu'à 62°, loin qu'il gonfle comme ci-dessus, son volume diminue.

Pour se rendre compte de ce résultat qui est opposé au précédent, il faut faire attention que la diastase en s'introduisant dans le tégument déchiré par l'action de la chaleur et de l'eau, liquéfie et saccharifie instantanément la matière intérieure qui alors sort facilement par l'ouverture sans exercer contre les parois intérieures du tégument un effort comparable à celui qui a lieu quand on opère sans diastase. Car, dans ce dernier cas, il se forme de l'empois dans l'intérieur du globule par l'introduction de l'eau, et le volume de la substance interne augmente considérablement. Cet empois ayant beaucoup de consistance ne peut sortir que très difficilement par l'ouverture qui a donné accès à l'eau, il distend le tégument et finit par le faire crever. Voilà pourquoi dans la fig. 6, les globules ont l'aspect de chiffons, tandis que dans la fig. 7, ils ressemblent à des vessies auxquelles on aurait fait des déchirures plus ou moins grandes.

Septième expérience. — Température 62-63°.

Sans diastase. Les résultats sont les mêmes que dans la sixième expérience.

Avec diastase. Mêmes résultats que dans l'expérience précédente.

Huitième expérience. — Température 63-64°.

Sans diastase (fig. 8). Tous les grains sont réduits

à des membranes tellement minces et chiffonnées qu'on les prendrait pour des fibrilles.

Le liquide filtré se colore fortement en bleu pai l'iode.

Avec diastase (fig. 9). Les grains d'amidon son simplement rompus par l'une de leurs extrémités.

La liqueur filtrée fermente abondamment avec la levure.

Neuvième expérience. — Température 64-65°.

Sans diastase (fig. 10). On ne voit que des membranes transparentes d'une minceur extrême.

Le liquide filtré se colore fortement en bleu par l'iode

Avec diastase. Les grains d'amidon sont comme dan la fig. 9.

La liqueur filtrée fermente beaucoup avec la levure

Parmi toutes les conséquences qu'on peut déduire d ces expériences, je ne citerai que les suivantes :

1° L'eau avec le concours de la chaleur occasione l rupture des globules d'amidon à partir de 54° ; la dias tase en grand excès loin d'aider à cette rupture, pré serve, dans certaines circonstances, ces globules d'un dé chirement complet, comme le montre la fig. 7 comparé à la fig. 6 ;

2° La diastase n'exerce aucune action sur *les globul d'amidon non crevés*, elle liquéfie et saccharifie seule ment *l'empois d'amidon* ;

3° La diastase n'agit pas au travers des tégumens elle ne les fait pas rompre par un effet d'endosmose ainsi que le pensent MM. Dutrochet et Payen ;

4° Dans l'acte de la germination, la diastase n'éli·

mine pas les tégumens de la fécule, et par suite elle ne transforme pas la partie intérieure regardée comme insoluble à froid par M. Payen, en deux nouveaux principes immédiats très solubles qui peuvent facilement être infiltrés dans les conduits séveux, comme quelques savans le croient aujourd'hui.

§ III.

La diastase n'éprouve pas la fermentation alcoolique avec la levure de bière.

Dans une expérience précédente faite à la température de 20° avec 12,25 parties de diastase pour 100 de fécule, et d'après laquelle j'ai obtenu 77,64 parties de sucre, je n'ai pas précipité la liqueur par l'alcool avant de la délayer avec de la levure de bière, en sorte qu'il pouvait rester de la diastase mélangée avec ce ferment, le sucre et la matière gommeuse. Il était donc important d'examiner si ce principe si actif de l'orge germée donnait lieu à un dégagement d'acide carbonique avec la levure, afin de savoir si tout le gaz acide recueilli provenait en totalité du sucre contenu dans la liqueur soumise à la fermentation.

Pour résoudre ce problème, j'introduisis dans un tube gradué sur le mercure un mélange de 10^{g} d'eau, de 2^{g} de levure et de 0^{g},5 de diastase. L'expérience ayant été abandonnée à elle-même pendant soixante-douze heures à une température comprise entre 23 et 25°,5, je recueillis 3^{cc},5 d'acide carbonique saturés d'humidité à 25°,5.

La rapidité avec laquelle une dissolution aqueuse de diastase se décompose à l'air, me conduisit à penser que les 3^{cc},5 d'acide carbonique étaient dus à l'altération que cette matière éprouve dans l'eau. En conséquence je disposai simultanément à côté du tube gradué dont je viens de parler, un autre tube aussi gradué contenant 10^{g} d'eau et 0^{g},5 de diastase. Il se dégagea, toutes choses égales d'ailleurs, 3^{cc} d'acide carbonique, et la liqueur rougissait le papier de tournesol.

Dans ces deux expériences, la différence entre les volumes des gaz est si petite qu'on peut conclure que l'acide carbonique dégagé dans la première, était dû à la décomposition de la diastase par son contact avec l'eau.

Si l'on se reporte à l'expérience dans laquelle on eu 77,64 parties de sucre, on remarquera qu'on n'a employé que 1^{g} de diastase. Or, on sait que celle-ci, après son action prolongée sur l'empois, perd ses vertus fluidifiante et saccharifiante, il s'ensuit, en supposant même qu'il restât un peu de diastase avec la levure, que l'erreur qui en résulterait par rapport à l'acide carbonique qu'elle développerait, serait insensible.

DEUXIÈME PARTIE.

§ Ier

Du sucre préparé avec la diastase et l'amidon.

Dans son dernier mémoire sur la diastase et l'amidon (*Annal. de Chimie et de Physique*, t. LVI), M. Payen malgré de nombreuses tentatives, n'ayant pu obten

ucre en cristaux, le regarde comme incristallisable ;
oute qu'il ne se prend pas en masse comme celui
on prépare avec l'amidon et l'acide sulfurique, qu'il
nsoluble dans l'alcool depuis 95° jusqu'à l'état an-
re, et qu'il se transforme complétement en acide
onique et en alcool sous l'influence de la levure,
'eau et d'une température convenable.

oilà à quoi se bornait tout ce que l'on savait sur
e espèce de sucre quand j'entrepris de l'examiner.
ne l'avait donc jamais étudié à l'état cristallin : ce-
dant je dois à la vérité de dire que M. Dubrunfaut
rva, il y a long-temps, des cristaux dans un sirop
paré avec l'orge germée et l'amidon qu'il avait aban-
né à une évaporation spontanée ; mais il ne les isola
et ne donna pas suite à cette observation.

ropriétés du sucre. — Il est blanc et inodore, il
que sous la dent ; il se casse facilement. Sa saveur est
che et peu sucrée comparativement à celle du sucre
anne. Il cristallise en forme de choux-fleurs et en
mes à faces rhomboïdales, il affecte surtout cette
nière forme, lorsque sa dissolution alcoolique est
ndonnée à une évaporation spontanée très lente.

a densité prise par rapport à l'huile d'olive et rap-
tée à celle de l'eau, a été trouvée égale à 1,3861,
nbre inférieur à 1,6065 qui exprime celle du sucre
anne.

Chauffé à 60° il se ramollit, à 65° il est un peu plus
u et commence à perdre de l'eau, à 70° il devient
eux, à 90° il est sirupeux et à 100° il ressemble à un
p peu épais. Tenu pendant une heure à cette der-
re température, il perd 9,80 pour cent de son poids

d'eau : si on le chauffe encore pendant un quart d'heure, la perte n'augmente pas, mais au delà de ce temps, il jaunit légèrement en éprouvant un commencement d'altération.

Lorsqu'on dissout dans l'alcool à 95° bouillant du sucre qui a été privé de son eau de cristallisation par la chaleur, et lorsqu'on abandonne la dissolution à elle-même, il se dépose par le refroidissement des cristaux incolores ayant la forme de choux-fleurs.

Du sucre qui avait perdu 9,80 pour cent de son poids d'eau, fut exposé dans de l'air dont la température varia de 19 à 25°, et dans lequel l'hygromètre de Saussure marquait de 71 à 80°, il reprit au bout de quarante-huit heures 7,91 pour cent de son poids d'eau. Exposé de nouveau pendant vingt-quatre heures, il n'absorba pas d'humidité.

Pensant qu'à l'aide du protoxide de plomb et du calorique, je chasserais plus d'eau que par cet agent impondérable seul, je chauffai à 60° une partie de sucre préalablement dissoute dans trois parties d'eau avec cinq parties de cet oxide parfaitement desséchées ; après une heure, je retirai la matière de dessus le feu, la perte fut de 10,40 pour cent, mais le sucre était altéré.

Cette perte diffère peu de celle qu'éprouve le sucre de raisin dans les mêmes circonstances ; car M. Berzélius ayant mêlé ce dernier avec de l'eau et de l'oxide de plomb, porta le mélange à une température qui ne dépassa pas 60° ; il obtint une perte d'eau qui s'éleva à 11,14 pour cent, la matière prit une couleur brune et répandit une odeur de sucre brûlé.

La dessiccation du sucre d'amidon ayant été faite dans

e vide sec sous le récipient de la machine pneumatique, a perte fut de 9,44 pour cent au bout de 72 heures, emps après lequel elle n'augmenta pas.

On voit, d'après ces diverses expériences, que c'est la empérature de 100° qui est la plus convenable pour enever à ce sucre son eau de cristallisation sans l'altérer.

Une dissolution aqueuse de sucre d'amidon, tenue en bullition avec de la litharge réduite en poudre impalpale, n'en dissout qu'une petite quantité. Ce sucre est soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante, tandis u'agité avec 100 parties d'eau à 23°,5, il ne s'en dissout que 63,25 parties. Sa solubilité est donc un peu moindre que celle du sucre de raisin, puisque suivant M. Berzéius, 100 parties d'eau froide en prennent 75 parties.

L'alcool en dissout d'autant plus qu'il est moins concentré; il est peu soluble dans l'alcool absolu, et insoluble à froid dans l'huile d'olive.

L'expérience suivante prouve que ce sucre retient fortement l'alcool.

Du sucre qui avait cristallisé dans de l'alcool à 92°, fut desséché à l'air à la température de 23°, et redissous à froid dans l'eau; la nouvelle dissolution fut évaporée à siccité dans le vide, les cristaux qui se formèrent avaient une odeur très prononcée d'alcool. On les dissolvit de nouveau dans l'eau froide, et on les fit cristalliser; ils manifestèrent encore une légère odeur d'alcool; enfin, près un troisième traitement semblable aux précédens, ls n'avaient ni l'odeur ni la saveur de l'alcool.

M. Berzélius rapporte dans son traité de chimie, u'ayant fait cristalliser du sucre de raisin dans l'alcool,

les cristaux conservèrent pendant plus de seize ans u saveur alcoolique très prononcée.

Ces résultats nous montrent qu'on doit toujours défier de la pureté des produits qu'on prépare av l'alcool.

Une solution aqueuse et concentrée de sucre d'amid ne précipite pas à froid les chlorures d'or et de platir le sous-acétate de plomb, le bi-chlorure de mercui les eaux de chaux et de baryte; caractères qui lui se communs avec le sucre de canne. Mais cette solut donne une liqueur louche avec le nitrate de protox de mercure ; avec le nitrate d'argent un précipité bl floconneux qui passe au rougeâtre, puis au brun, ce ne produit pas le sucre de canne à la température dinaire.

Dans l'intention de contrôler l'analyse élémentair ce sucre, je déterminai par l'expérience l'acide car nique et l'alcool qu'on en retire par la fermentation

25 gr. ayant été mis avec 6 gr. de levure, je trou

	Ire expérience.	IIe expérience
Acide carbonique...	10,522	10,623
Alcool............	11,045	11,098

La moyenne de ces résultats est

Acide carbonique....	10,572
Alcool	11,071

Il s'ensuit que 100 parties de sucre cristallisé d nent :

Acide carbonique...	42,288
Alcool.............	44,284
Eau de cristallisation.	9,800
	96,372
L'erreur est........	3,628

rès la formule atomique de ce sucre déduite de
ie, on a :

Acide carbonique........	44,37
Alcool..................	46,60
Eau de cristallisation......	9,03
	100,00

omparant ces deux derniers tableaux, on voit que r porte principalement sur l'acide carbonique et .

r se rendre compte de cette erreur, il faut consi-e qui se passe dans la fermentation du sucre.
sait aujourd'hui, qu'outre l'acide carbonique et l, il se forme des acides acétique, lactique et une 'olatile d'une odeur pénétrante et d'une saveur Ne peut-il pas y avoir d'autres produits dont la nous soit inconnue? Ce qui est certain, d'après brunfaut, c'est que l'acide acétique et l'huile vo-prennent naissance dans toutes les fermentations ques, et que la proportion d'alcool produite par ême quantité de sucre, varie avec le poids de l'eau :t à le dissoudre, et selon la lenteur ou la rapidité ermentation. Dans le cas où l'eau domine et où la ntation est rapide, on recueille plus d'alcoòl que

quand l'eau ne domine pas, et que par une fermentation lente.

Puisque, toutes choses égales d'ailleurs, le temps pendant lequel la fermentation a lieu, et la proportion d'eau influent sur la quantité d'alcool qu'on obtient, il est très important de préciser les circonstances dans lesquelles on a opéré, afin qu'on puisse s'y placer lorsqu'on veut répéter une expérience indiquée par un observateur. C'est pour cette raison que j'entre ici dans quelques détails sur la manière dont j'ai fait fermenter le sucre d'amidon.

J'ai dissous 25 gr. de ce sucre dans 250 gr. d'eau, j'ai délayé dans cette solution 6 gr. de levure; le mélange a été introduit dans un flacon à deux tubulures. L'une d'elles portait un bouchon, et l'autre un tube qui plongeait de quelques millimètres dans l'eau d'un second flacon aussi à deux tubulures : la seconde tubulure de celui-ci était munie d'un tube propre à recueillir les gaz, lequel allait s'engager sous une éprouvette graduée pleine de mercure.

L'eau du second flacon est destinée à dissoudre l'alcool qui serait entraîné par l'acide carbonique. On doit éviter avec soin de faire entrer l'air dans l'appareil pendant le cours de la fermentation, parce qu'il serait possible qu'une petite quantité d'alcool fut convertie en acide acétique au moyen de l'oxigène de l'air. Le flacon contenant le mélange a été entretenu constamment entre 25 et 32°, jusqu'à ce que la fermentation fût entièrement terminée, ce qui eut lieu après cinquante-huit heures.

Pour savoir jusqu'à quel point une fermentation lente

vait de l'influence sur les quantités d'alcool et d'acide arbonique produites, je recommençai l'expérience précédente en abandonnant l'opération à la température orinaire qui varia de 19 à 25°. Ce ne fut qu'après sept ours que la fermentation fut terminée. On obtint

	Poids.
Acide carbonique	10,47
Alcool..............	9,91

En comparant ces résultats à la moyenne de ceux qu'on a trouvés dans les deux expériences où la températureа été maintenue constamment entre 25 et 32°, il est isible que le poids de l'acide carbonique est à peu près e même. Quant à celui do l'alcool, il diffère de 1g,161, e qui donne pour 100 parties de sucre une différence de 1,644 parties d'alcool.

Cette perte d'alcool est due à la formation des divers produits dont nous venons de parler.

Parmi les nombreux essais auxquels j'ai soumis le sucre d'amidon, j'ai trouvé que la température la plus convenable pour que la fermentation alcoolique se terminât promptement, était comprise entre 25 et 32°. En opérant ainsi, j'ai toujours obtenu le *maximum* d'alcool.

Ces limites de température seraient trop élevées si l'on agissait sur une grande quantité de liqueur sucrée; il faudrait dans ce cas commencer la fermentation à environ 15°, comme le prescrit M. Dubrunfaut dans son traité de l'art de la distillation.

Préparation du sucre d'amidon à l'aide de la diastase.

Premier procédé. On délaye 100 parties d'amidon dans 400 parties d'eau froide, on verse le mélange dans 2000 parties d'eau bouillante, et on agite rapidement; il en résulte un empois peu consistant, dont on abaisse la température à 65°; ensuite on y ajoute 2 parties de diastase dissoutes dans 20 parties d'eau froide, et on remue. On maintient la température entre 60 et 65°, au bout de cinq minutes l'empois est liquéfié. La matière est chauffée pendant deux heures et demie entre ces deux limites de température, après quoi la liqueur est évaporée à 60° le plus rapidement possible, et mieux dans le vide, jusqu'à ce qu'elle marque 34° à l'aréomètre de Beaumé: ce produit abandonné à l'air dans des vases peu profonds, donne au bout de quelques jours une masse sirupeuse où l'on distingue quelquefois des cristaux grenus. Cette masse est traitée par l'alcool à 95 centièmes, dont on élève la température à 75°; on laisse refroidir la liqueur à l'abri du contact de l'air, et on la passe au travers d'un filtre de papier. La liqueur filtrée est distillée au bain-marie jusqu'en consistance sirupeuse : on met ce sirop dans le vide sous le récipient de la machine pneumatique, où il ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux sont comprimés entre des doubles de papier joseph jusqu'à ce qu'ils ne leur cèdent plus de matière colorante. Lorsqu'on a atteint ce point, on les traite de nouveau par l'alcool, comme nous venons de l'indiquer (1). Les cris-

---

(1) Ce second traitement alcoolique a pour but d'isoler un peu de matière gommeuse que le premier n'a pas séparée du sucre.

enus par ce second traitement, sont dissous dans
ois leur poids d'eau à 65° ; on y mêle un dixième
on animal purifié, et on tient la liqueur pen-
e demi-heure à cette température en l'agitant
ellement. Le liquide, filtré à chaud, est éva-
is le vide, où il ne tarde pas à cristalliser.
être certain de priver ces cristaux de l'alcool
tiennent fortement, on les dissout dans quatre
r poids d'eau à 65°, et on les fait cristalliser ; on
ncore une fois ce dernier traitement, on a ainsi
e très blanc exempt d'alcool.
xième procédé. Lorsqu'on ne tient pas à avoir
e privé de celui que renferme toujours l'orge
, on remplace la diastase par 35 gr. de cette orge
o d'amidon ; on évite ainsi l'emploi de la dias-
ont la préparation est très dispendieuse.
arque. En faisant usage de l'un ou de l'autre de
cédés, on n'aperçoit pas de cristaux dans la masse
ise, si la matière gommeuse est en grande quan-

sition immédiate du sucre d'amidon préparé avec la diastase.

Cendres........	0,05
Eau...........	9,80
Sucre..........	90,15
	100,00

Composition élémentaire.

mière expérience. 0^{g},649665 de sucre ont pro-
^{g},856 d'acide carbonique, et 0^{g},412 d'eau.

2e *expérience.* 1g,649175 de sucre ont produit 2g,193 d'acide carbonique, et 1g,071 d'eau.

D'où on déduit :

	I.	II.	Atomes.	Calculé.
Carbone	36,47	36,80	12	36,80
Hydrogène ...	7,03	7,20	28	7,01
Oxigène	56,50	56,00	14	56,19
	100,00	100,00		100,00

La formule atomique de ce sucre est donc $C^{12} H^{28} O^{14}$, c'est-à-dire précisément la même que celle du sucre de raisin.

Le sucre d'amidon préparé avec la diastase peut donc être représenté par du sucre de canne cristallisé, plus trois atomes d'eau. J'ai fait quelques tentatives dans l'intention d'enlever ces trois atomes, mais comme je n'ai pas obtenu de résultats satisfaisans, je passerai sous silence les expériences que j'ai entreprises.

§ II.

Du sucre préparé avec l'acide sulfurique et l'amidon de pommes de terre.

Quoiqu'on ait souvent l'occasion de préparer ce sucre dans les laboratoires et dans les arts, cependant il a été peu étudié ; M. T. de Saussure est le seul chimiste qui l'ait analysé : son étude m'offrait beaucoup d'intérêt, parce que je désirais savoir s'il était le même que celui dont je viens de parler.

Le sucre d'amidon le plus pur que l'on connaisse au-

jourd'hui, a toujours un léger aspect jaunâtre, et communique à l'eau une couleur semblable. Je suis parvenu à le purifier au point qu'il surpasse en blancheur le plus beau sucre de canne ; mais malheureusement il lui est inférieur sous d'autres rapports.

Propriétés du sucre d'amidon préparé avec l'acide sulfurique.

Il a pour densité 1,391 ; ses formes cristallines sont les mêmes que celles du sucre qu'on obtient à l'aide de la diastase et de l'amidon ; enfin tout ce que j'ai dit de ce dernier peut s'appliquer à celui que j'étudie.

Il contient 9,60 pour cent d'eau de cristallisation.

25 gr. soumis à la fermentation vineuse, en prenant les précautions indiquées précédemment, ont produit :

	I.	II.
Acide carbonique...	10,591	10,673
Alcool............	10,997	11,135

La moyenne de ces résultats est :

Acide carbonique ...	10,632
Alcool	11,066

D'où cent parties de sucre cristallisé donnent :

Acide carbonique	42,528
Alcool	44,264
Eau de cristallisation...	9,600
	96,392
Différence	3,608

Cette erreur est sensiblement la même que celle que j'ai trouvée en faisant fermenter le sucre préparé avec la diastase.

Composition immédiate du sucre d'amidon

Cendres..............	0,03
Eau de cristallisation ...	9,60
Sucre................	90,37
	100,00

Composition élémentaire.

Première expérience. 1g,1976 de sucre ont produit 1g,596 d'acide carbonique, et 0,732 d'eau.

2e *expérience.* 0g,6984 de sucre ont produit 0,927 d'acide carbonique, et 0,421 d'eau.

D'où on déduit :

	I.	II.	Atomes.	Calculé.
Carbone	36,88	36,74	12	36,80
Hydrogène ...	6,77	6,68	28	7,01
Oxigène......	56,35	56,58	14	56,19
	100,00	100,00		100,00

D'après M. T. de Saussure, ce sucre a la composition suivante :

Carbone........	37,29
Hydrogène......	6,84
Oxigène........	55,87
	100,00

Ces analyses, comme on le voit, diffèrent peu les unes des autres. Ainsi donc, le sucre d'amidon préparé

it avec l'acide sulfurique, soit avec la diastase, a la
ême composition élémentaire que le sucre de raisin.

Purification du sucre d'amidon.

Après avoir préparé ce sucre par le procédé ordi-
ire, on comprime les cristaux encore humides entre
s feuilles de papier non collé, jusqu'à ce qu'elles n'en-
rent plus de matière colorante : alors on dissout le
oduit dans quatre parties d'eau à 65°, on l'agite pen-
nt une demi-heure avec le dixième de son poids de
iarbon animal purifié, et on jette le tout sur un filtre
: papier ; le liquide filtré est évaporé jusqu'à siccité
ıns le vide ; les cristaux, légèrement colorés en jaune,
ınt de nouveau dissous dans l'eau et traités par le char-
on animal purifié. La dissolution est évaporée dans le
ide. Lorsqu'elle a acquis la consistance d'un sirop fort
pais, on achève la cristallisation à l'air libre, à la tem-
ıérature ordinaire.

La compression a pour but d'enlever aux cristaux hu-
nides une substance sirupeuse qui paraît s'opposer à
eur décoloration ; car j'ai remarqué que du sucre non
omprimé dissous dans l'eau et mêlé avec du charbon,
retient toujours un peu de matière colorante jaune.

TROISIÈME PARTIE.

§ I.

De la matière gommeuse produite par l'action de la diastase sur l'empois d'amidon de pommes de terre.

Propriétés. Elle est blanche, insipide, inodore, et jouit d'une grande transparence lorsqu'elle est en plaques minces; desséchée, sa cassure est vitreuse, alors elle devient friable; elle rougit à peine le papier de tournesol faiblement coloré en bleu; ce qui tient probablement à un peu de diastase altérée qu'entraîne cette matière gommeuse en se précipitant dans l'alcool.

La solution aqueuse d'iode ne manifeste pas la moindre couleur avec elle. Exposée pendant une heure à 100°, elle n'a pas éprouvé de ramollissement; tenue pendant le même temps entre 125 et 130°, elle a laissé dégager de l'eau, elle a pris une teinte jaunâtre, et possédait la saveur du pain grillé. Chauffée pendant une demi-heure entre 145 et 150°, elle est devenue plus jaune en continuant de dégager de l'eau : portée entre 195 et 200° pendant une heure, elle passe au rougeâtre sans cesser d'être transparente et sans se fondre, mais la saveur de pain grillé est plus prononcée : à 225° elle éprouve un commencement de fusion; à 235° elle fond, se boursouffle considérablement, tire sur le jaune brun, en donnant de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'hydrogène carboné, etc.

Elle est inaltérable à l'air sec, et après trois mois d'ex-

position dans ce gaz humide, elle n'a pas éprouvé d'altération sensible.

Elle est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther sulfurique, tandis qu'elle se dissout en petite proportion dans l'alcool à 88°.

Elle est très soluble dans l'eau, soit à froid, soit à chaud; cette solution n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb, l'eau de chaux, le nitrate de protoxide de mercure et par le chlore. L'alcool à 95° y forme un abondant précipité, qui disparaît dans l'eau. La baryte la précipite en poudre fine qui est du sulfate de baryte dû à des traces de sulfate de chaux que renferme la matière gommeuse.

Elle ne fermente pas lorsqu'on la mêle avec de la levure de bière et de l'eau.

Traitée par l'acide nitrique en proportions diverses, elle ne donne pas d'acide mucique.

L'action de la diastase sur cette matière gommeuse est très remarquable, en ce qu'elle la convertit en sucre.

D'après le beau travail de M. Dubrunfaut sur la saccharification, si l'on ajoute à 100 parties d'amidon plus de 25 parties d'orge germée, on n'obtient pas plus de sucre qu'en employant cette dernière proportion, excepté celui que contient l'orge excédant 25 pour 100. Ce fait a été confirmé par M. Payen, qui annonce dans son dernier Mémoire (*Annal. P. Ch.*, t. 56, p. 360), que la diastase n'agit pas non plus sur la matière gommeuse séparée du sucre; résultat entièrement opposé au suivant.

On a dissous 5 gr. de matière gommeuse avec $0^g,5$ de

diastase dans 60 gr. d'eau à la température ordinaire; la dissolution a été tenue entre 60 et 65° pendant cinq heures, après quoi elle fut mise avec un 1 gr. de levure; il se dégagea un volume d'acide carbonique correspondant à 3gr,079668 de sucre.

Il en résulte que 100 parties de matière gommeuse fournissent 61,459 parties de sucre.

Cette expérience devait me faire penser que si un excès de diastase ou d'orge germée n'agissait pas sur la liqueur contenant le sucre et la matière gommeuse en dissolution, c'était parce que ces deux dernières substances avaient une affinité réciproque qui s'opposait à l'action de la diastase sur la matière gommeuse : pour m'en convaincre, je procédai comme il suit :

Une liqueur contenant de la matière gommeuse et du sucre fut divisée en trois parties égales en poids, *A*, *B*, *C*.

Liqueur A. Soumise à la fermentation, elle a donné 1g,71 de sucre.

Liqueur B. Traitée à 65° par un excès de diastase, puis refroidie, on en retira par la fermentation 1g,73 de sucre.

Liqueur C. On a précipité par l'alcool la matière gommeuse qu'on a privée de sucre par les lavages alcooliques, on l'a dissoute dans l'eau avec un excès de diastase, et chauffée à 65°. Le liquide refroidi ayant été mis en fermentation a fourni 0g,91 de sucre.

Il est bien évident, d'après ces résultats, que le mélange de matière gommeuse et de sucre ne contient pas plus de ce dernier après avoir été traité par la diastase qu'avant ce traitement; il est évident en outre que c'est

l'action réciproque de ces substances qui paralyse celle de la diastase. J'ai dit plus haut que 100 parties de matière gommeuse, 10 parties de diastase et 1200 parties d'eau avaient fourni 61,459 parties de sucre. Il était très important de savoir si en isolant le sucre de la matière gommeuse, on finirait par saccharifier complétement celle-ci. J'ai donc recommencé l'expérience ci-dessus, et j'ai converti la matière gommeuse totalement en sucre, à l'exception d'un centième et demi.

Pour expliquer comment la conversion n'est pas totale, il faut faire attention que la diastase devient acide après son action saccharifiante prolongée, et qu'elle est entraînée en partie avec la matière gommeuse précipitée par l'alcool. Or, M. Dubrunfaut ayant trouvé qu'une petite quantité d'acide ou d'alcali paralysait complétement l'action de la diastase, n'est-il pas permis de penser d'après cela, que c'est l'acidité de la diastase qui s'oppose à la conversion totale de la matière gommeuse en sucre ?

Il est probable que si j'eusse neutralisé l'acide, la saccharification eût été complète.

Préparation de la matière gommeuse.

En suivant le premier procédé que j'ai indiqué pour préparer du sucre à l'aide de la diastase et de l'amidon, on a un résidu composé en grande partie de matière gommeuse et d'un peu de sucre. Ce dernier est enlevé par l'alcool à 95 centièmes à la température de 75°. Arrivé à ce terme, on dissout la matière dans 8 fois son poids d'eau à 75°, et on y ajoute un vingtième de char-

bon animal purifié qu'on agite pendant une demi-heure; après quoi le tout est jeté sur un filtre de papier. Le liquide filtré doit être incolore, et évaporé à siccité dans le vide.

Comme cette substance gommeuse retient fortement l'alcool, il faut en chauffer une portion à 100° dans un petit tube. Dans le cas où l'on sentirait une faible odeur alcoolique, on la redissoudrait dans très peu d'eau à 75°, on la remuerait pendant une demi-heure, et on l'évaporerait dans le vide.

Si je ne présente pas l'analyse élémentaire de cette matière, c'est parce que je ne la regarde pas comme parfaitement pure.

Dans le cours de mes expériences, j'ai eu l'occasion de constater que la diastase n'a aucune action sur la gomme arabique et sur le sucre de canne. M. Payen avait annoncé le premier résultat dans son mémoire dont j'ai déjà eu l'occasion de parler.

§ II.

Examen du sirop de dextrine de MM. Fouchard.

MM. Fouchard ont établi à Neuilly une fabrique dans laquelle ils préparent, au moyen de l'orge germée et de l'amidon de pommes de terre, une matière gommeuse et un sirop qu'ils livrent au commerce sous le nom de *sirop dextrine*. Celui que je me procurai à leur fabrique même, le 7 mai 1834, jouissait des propriétés suivantes :

Il était légèrement coloré en jaune-verdâtre; il mar

quait 32° à l'aréomètre de Baumé, la température étant 19°. Sa saveur était franchement sucrée, mais elle laissait un arrière-goût qui provenait du charbon dont on s'était servi pour le décolorer (1).

Exposé à l'air dans des assiettes, il s'est pris, après 16 jours, en une masse grenue qu'il est impossible de dessécher entièrement par ce moyen.

Placé dans le vide sec, cette matière perd une grande partie de son eau, elle devient cassante et est peu colorée en jaune.

10 g. de ce sirop ayant été mis dans l'étuve à 100°, ont perdu par une agitation continuelle 3g,625 au bout de six heures, après lesquelles la perte n'a pas augmenté.

10 g. ont laissé 0,012 de cendres après l'incinération.

8 g. de ce sirop ont donné par la fermentation alcoolique 708cc,21 d'acide carbonique correspondant à 3g,31652 de sucre.

De ces divers résultats on déduit pour la composition immédiate du sirop de dextrine :

Cendres	0,12
Eau	36,25
Sucre	41,46
Matière gommeuse . . .	22,17
	100,00

Ainsi donc il contient à peu près les deux cinquièmes

(1) J'ai su, depuis ma visite, que ces fabricans avaient perfectionné leur procédé, et qu'ils obtiennent aujourd'hui un sirop qui n'a plus de saveur désagréable.

de son poids de sucre et un peu plus d'un cinquième de matière gommeuse.

MM. Fouchard pensaient, à l'époque où je les vis, que ce sirop ne renfermait que le quart de son poids de matière sucrée. Je ne doute pas que si ces manufacturiers employaient plus d'eau et d'orge germée, ils ne préparassent une quantité beaucoup plus grande de cette matière.

Le sirop de dextrine, tel qu'on le vend aujourd'hui, revient beaucoup trop cher en raison de la petite quantité de matière sucrée qu'on y trouve et du peu de pouvoir sucrant de cette dernière. Il ne peut donc pas remplacer avec avantage, comme on l'a prétendu, le sirop fait avec le sucre ordinaire.

Je terminerai ce mémoire par une observation qui n'est pas sans importance, lorsqu'on se propose de connaître la quantité d'alcool contenu dans une liqueur vineuse.

On sait, d'après M. Gay-Lussac, que pour déterminer la richesse alcoolique d'un vin, il suffit d'en introduire 300 centimètres cubes dans un alambic, et de pousser la distillation jusqu'à ce qu'on ait 100 centimètres cubes d'eau-de-vie. C'est ce procédé que j'ai suivi en me servant de l'appareil de cet illustre chimiste pour apprécier l'alcool renfermé dans la liqueur vineuse provenant de la fermentation du sirop de MM. Fouchard. Ayant obtenu une quantité d'esprit-de-vin, différant beaucoup de celle que représentait l'acide carbonique recueilli, je présumai qu'il en restait encore dans la cucurbite. En conséquence je continuai la distillation jusqu'à ce que je me fusse procuré 75 centimètres cubes

[redacted]

d'une nouvelle liqueur. La force spiritueuse de cette dernière ajoutée à celle des 100 premiers centimètres cubes, représenta sensiblement la quantité d'alcool calculée d'après l'acide carbonique. En outre je m'assurai que le liquide resté dans la cucurbite ne fournissait plus de liqueur spiritueuse à la distillation.

Ce que j'ai dit précédemment de l'affinité de l'alcool pour la matière gommeuse, montre évidemment que c'est à cette force que doit être attribuée la présence de ce liquide dans la cucurbite, après la distillation des 100 premières parties de la liqueur vineuse. Il est très probable que plus il y a de matière gommeuse dans celle-ci, plus il est difficile d'en retirer l'alcool.

D'après cela, pour être certain de déterminer aussi exactement que possible la richesse alcoolique d'un liquide contenant une substance qui retient fortement l'alcool, il est indispensable de pousser la distillation jusqu'à ce que la liqueur recueillie ne marque plus à l'aréomètre centésimal.

Résumé.

Les expériences consignées dans ce mémoire me permettent de déduire les conclusions suivantes :

1° 1 partie de diastase dissoute dans 30 parties d'eau froide, mise avec 4,08 parties de fécule de pommes de terre à l'abri du contact de l'air, n'a pas exercé la moindre action sur cette substance, après soixante-trois jours pendant lesquels la température varia de 20 à 26°;

2° 2 parties de diastase ne font pas crever au bout d'une heure les globules de 3 parties de fécule à une

température très voisine de celle où ces globules éclatent par l'action simultanée de la chaleur et de l'eau.

Il s'ensuit que la diastase ne joue aucun rôle dans l'acte de la germination pour éliminer les tégumens de la fécule, et pour transformer sa partie intérieure en sucre et en une matière gommeuse que les plantes s'assimilent.

Cette dernière transformation ne pourrait avoir lieu qu'autant que l'amidon serait complétement soluble dans l'eau, ou qu'autant que les tégumens insolubles qu'il contiendrait, seraient convertis par la diastase en une ou plusieurs substances solubles.

3° La diastase liquéfie et saccharifie l'empois d'amidon sans absorption et sans dégagement de gaz; cette réaction est la même dans l'air que dans le vide.

4° Cent parties d'amidon réduites à l'état d'empois avec 39 fois leur poids d'eau, puis mêlées avec 6,13 parties de diastase dissoutes dans 40 parties d'eau froide, et tenues pendant une heure entre 60 et 65°, ont donné 86,91 parties de sucre.

5° Un empois renfermant 100 parties d'amidon et 1393 parties d'eau, mis en contact avec 12,25 parties de diastase dissoutes dans 367 parties d'eau froide, ayant été maintenu à 20° pendant 24 heures, a produit 77,64 parties de sucre.

6° L'expérience précédente, répétée à la température de la glace fondante, a donné au bout de 2 heures 11,82 parties de sucre.

7° Entre—12 et—5°, l'empois d'amidon est fluidifié par la diastase sans production de sucre.

8° Les proportions et les circonstances les plus favo-

rables à la production d'une grande quantité de sucre sont un léger excès de diastase ou d'orge germée, environ 50 parties d'eau pour une d'amidon, et une température comprise entre 60 et 65°.

Il est de la plus haute importance que la saccharification ait lieu le plus rapidement possible, afin que du sucre produit ne se trouve pas en présence de beaucoup de matière gommeuse, auquel cas la diastase ne convertirait pas cette dernière en sucre : il faut que la fluidification et la saccharification se fassent pour ainsi dire en même temps.

9° Le sucre d'amidon préparé, soit avec la diastase, soit avec l'acide sulfurique, cristallise en choux-fleurs ou en prismes à faces rhomboïdales; il a la même composition que le sucre de raisin.

10° La diastase, même en excès, ne saccharifie pas la matière gommeuse en dissolution dans l'eau avec du sucre d'amidon; mais lorsque cette matière est isolée, elle se convertit presque complétement en sucre.

11° La gomme arabique, le sucre de canne et la levure de bière, n'éprouvent aucun changement de la part de la diastase.

12° Une solution aqueuse de diastase se décompose facilement à l'air, et aussi à l'abri du contact de ce gaz.

13° Lorsqu'on soumet à la fermentation alcoolique du sucre d'amidon obtenu, soit à l'aide de la diastase, soit avec l'acide sulfurique, la somme des poids de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'eau de cristallisation diffère du poids du sucre d'environ trois centièmes et demi.

Cette différence provient en grande partie de ce qu'il se forme pendant la fermentation de l'acide acétique, de l'acide lactique, une huile volatile, et probablement d'autres produits encore inconnus.

14° Pour déterminer aussi exactement que possible la richesse alcoolique d'un liquide contenant une substance qui retient fortement l'alcool, il faut pousser la distillation jusqu'à ce que la liqueur recueillie ne marque plus à l'aréomètre centésimal.

Recherches sur la Ductilité et la Malléabilité (1) *de quelques Métaux, et sur les Variations que leurs Densités éprouvent dans un grand nombre circonstances;*

Par A. Baudrimont.

En considérant l'étirage des fils métalliques, on voit qu'on les contraint à passer dans l'ouverture d'une filière en opérant sur eux une traction assez forte, et que, après avoir été écrouis, il est possible qu'ils subissent un alongement. On voit, au contraire, que, dans l'action du laminoir, la lame est étirée avant d'être écrouie. Ces

(1) Par malléabilité, on doit entendre la propriété qu'ont les corps de s'étendre sous le choc du marteau; mais ce nom servant actuellement pour exprimer l'action du laminoir, c'est dans ce sens que je m'en suis servi.

eux modes d'action pouvant amener des différences ans l'intensité de l'écrouissement des fils et des lames, es différences pouvant être appréciées par les changemens de volumes, ces changemens pouvant être déterinés par les densités relatives des fils, j'ai cru devoir rendre un grand nombre de densités pour m'éclairer sur e fait.

Pour connaître les changemens de volumes apportés ans les métaux par un moyen d'écrouissement quelonque, je les ai fait recuire après les avoir écrouis, j'en i mesuré les dimensions, et j'en ai pris les densités.

Comme on est obligé de recuire les fils métalliques pour en continuer l'étirage en les faisant passer successivement par des ouvertures de plus en plus petites, il était bon de savoir si l'écrouissement diminuait leur ténacité, ou s'il les durcissait assez pour les empêcher de subir une nouvelle diminution de volume; pour cela, j'ai mesuré la cohésion d'un grand nombre de fils écrouis et recuits en les rompant avec des poids.

Avant de passer outre, et une fois pour toutes, je dois dire que les expériences, ayant pour but de déterminer les dimensions, les densités, ou la ténacité des fils, ont été faites à 14°. Pour la mesure des ténacités seulement, la température a varié entre 13 et 14°; mais, comme les fils doivent subir des variations de température par l'alongement considérable qu'ils éprouvent avant de se rompre, il en résulte que l'on ne sait pas à quelle température la rupture a lieu.

Détermination des densités.

Les densités ont été prises dans un flocon bouchan bien, et qui n'a jamais varié de poids, dans plus de cer expériences, lorsque sa température et celle de l'ea qu'il renfermait étaient exactement de 14°.

J'ai préféré un flacon bouché hermétiquement à ceu dont le bouchon offre une ouverture ; car il est impo sible qu'en maniant le flacon pour l'essuyer on n'e fasse pas varier la température au moins de 0°,2 et que quefois beaucoup plus; ce qui apporte une erreur tr sensible en enlevant l'eau que ce changement de tempé rature fait sortir du flacon.

Ayant dû, dans quelques cas, prendre des densité de fils métalliques sans les diviser, soit pour éviter l'ac tion de la lime, soit pour éviter celle des cisailles, je m suis servi d'un tube fermé à la lampe par une extrémit et bouché comme un flacon ordinaire par l'autre extré mité, ou bien j'ai fait usage des dimensions des fils.

L'eau des flacons a toujours été changée lorsque le métaux y ont été introduits, et sa température a ét déterminée de nouveau dans l'intérieur des flacons a moyen d'un thermomètre très sensible et très exact, q restait constamment plongé dans l'eau à 14°.

Les flacons et les corps qu'ils renfermaient ont ét placés dans le vide pendant un temps suffisant toutes le fois qu'à l'aide de la loupe on apercevait dans leur inté rieur le moindre globule d'air.

[redacted]

Détermination des dimensions des fils.

Les dimensions des fils, diamètres ou longueurs, ont été mesurées avec une règle graduée par M. Gambey, présentant un arrêt fixe et un curseur portant un vernier donnant des vingtièmes de millimètres. A l'aide de la loupe et de l'habitude que j'ai acquise, il m'a été facile de partager les vingtièmes de millimètres, et d'obtenir ainsi une plus grande précision.

Croyant cet instrument exécuté avec une grande perfection, je pense n'avoir pu commettre d'erreur que par l'ignorance où je me trouve de la température à laquelle la règle a été graduée. Elle est d'ailleurs d'un laiton dont les proportions de zinc et de cuivre me sont inconnues; ce qui m'aurait empêché de faire aucune correction, qui toutefois aurait été superflue pour le travail auquel je me suis livré.

Détermination de la cohésion des fils.

Pour mesurer la cohésion des fils, on les a attachés par chaque extrémité sur une S de métal, en ayant soin qu'ils se repliassent sur eux-mêmes, comme cela se fait pour fixer les cordes de piano. Ce moyen d'assujétir les fils est si bon, que jamais l'un d'eux n'a été cassé vers son point d'attache; l'S supérieure étant accrochée à une barre de fer solidement fixée, on suspendait une espèce de plateau de balance à l'S inférieure. Pour charger le plateau on avait placé dessus une sebile de bois dans laquelle on versait lentement du plomb gre-

naillé, jusqu'à ce que le fil se rompît. Alors la sebile le plomb qu'elle contenait, l'S inférieure et la portion d fil qui était demeurée attachée après, étaient pesés soi gneusement, et l'on y ajoutait le poids du plateau et d tous ses accessoires, qui avait été déterminé d'avance.

Pour les fils d'un très petit diamètre on s'est ser d'un plateau différent du premier, et de sable au lieu d plomb pour le charger.

J'ai cherché à mettre quelque régularité dans le tem nécessaire pour charger le plateau; mais ce temps varia avec la grandeur des poids nécessaires pour casser les fil

Pour éviter le changement de température produ par l'alongement du fil, et pour opérer dans les mei leures conditions possibles, il aurait fallu faire ces ex périences dans un lieu dont la température aurait été in variable, comme dans une cave profonde, et employe un temps considérable pour casser les fils, en faisant ar river très lentement sur le plateau du plomb grenaill ou du sable; mais pour cela il aurait fallu des appareil que je n'avais pas à ma disposition.

Remarque sur les procédés suivis et sur les conséquence que l'on peut en tirer.

Ayant reconnu plusieurs sources d'erreur dans tou les procédés que j'ai employés, et les corrections à ap porter à ces procédés exigeant de nouvelles recherches o des appareils que je n'ai pu me procurer, j'ai cru devoi ne tirer de conclusions que d'un grand nombre d'expé riences.

Les diamètres des fils ont été mesurés au moins à troi

endroits et souvent à quatre et à six. C'est la moyenne seule de ces mesures qui est inscrite dans les tableaux généraux. J'ai cru devoir retrancher de ce mémoire toutes ces mesures partielles, qui n'offrent aucun intérêt, si ce n'est de faire constater la grande inégalité des fils ordinaires.

Le nombre des densités prises dans l'eau ou par la mesure des dimensions des fils dépasse 120. Il en est de même du nombre des fils cassés.

Les fils qui ont été recuits ont subi cette opération au milieu de charbon calciné d'avance ou dans des courans d'hydrogène ou d'acide carbonique secs, ou dans un petit volume d'air. Ces moyens ont d'ailleurs été comparés par la cohésion des fils et par le changement de leurs dimensions.

Pour recuire les fils on n'a jamais dépassé la température du rouge cerise.

L'expérience a démontré à Bosc-d'Antic que du fer placé au milieu des charbons ne se cémentait nullement à la chaleur rouge des arches des fours des verreries ; j'ai répété cette expérience, et trois mois d'une température un peu supérieure à celle du rouge cerise et continuée sans interruption, n'ont pas suffi pour communiquer à des fils de fer les propriétés de l'acier, tandis qu'à la température du rouge blanc des barreaux de fer, d'un centimètre de côté, entourés de charbon, sont transformés en fonte en cinq minutes. Les fils de fer sur lesquels j'ai expérimenté n'ont donc point dû changer de nature en les recuisant dans le charbon.

Désignation des métaux et des alliages soumis à l'expérience.

Fer, cuivre, argent, cadmium, plomb, étain, laiton, alliage de 9 d'argent et de 1 de cuivre, alliage de quatre de cuivre et de 1 d'étain.

Fer. Les expériences ont été faites avec neuf fils de fer de diamètres différens et avec du fer martelé. Sur ces neuf fils, trois n'ont servi que pour déterminer leur cohésion en les essayant immédiatement ou après les avoir fait recuire dans l'air, ou dans l'hydrogène, ou dans l'acide carbonique : un a servi pour connaître la différence qui existait entre son diamètre et celui de la filière. On a déterminé la densité des fils restans avant et après le recuit, et après les avoir laminés, soit avant, soit après le recuit.

Cuivre. Le métal a été essayé dans les mêmes circonstances que le fer.

Argent. Les densités relatives à ce métal ont été déterminées en différentes circonstances, comme cela est noté dans le dernier tableau; mais deux de ces circonstances méritent une attention particulière : l'une, parce qu'il n'est rien écrit sur elle que je sache; l'autre, à cause des difficultés qu'il a fallu vaincre.

Argent cassant. Il est arrivé à un chimiste de mes amis et à moi-même de voir qu'un creuset d'argent pur, après avoir été chauffé, était devenu tellement cassant, que des morceaux, grands comme une pièce de 0 f. 25 c. pouvaient être divisés en sept ou huit morceaux avec les

›igts. J'ai conservé un pareil creuset pour l'étudier ıand cela serait possible. Ce creuset avait servi pour éparer du manganésiate de potasse en traitant simple-ent le binoxide de manganèse par la potasse caustique. avait été soumis à une température, je pense, un peu ›p élevée et refroidi très lentement. Après le refroi-ısement, il fut trouvé déchiré en plusieurs endroits, était devenu aussi fragile qu'il a été dit.

Les fragmens de ce creuset paraissent grenus dans la ısure, et semblent présenter une foule d'octaèdres mal ıformés et arrondis sur leurs arètes et sur leurs angles squ'on les examine à la loupe. La densité de cet ar-ıt a été trouvée faible, et je crois devoir attribuer ce ıngement, survenu dans sa cohésion, à une simple stallisation, comme les circonstances de sa formation comme l'observation semblent l'indiquer.

Argent cristallisé en lamelles dendritiques. Cet ar-ıt avait été obtenu en décomposant le sulfate d'argent : le cuivre. Les lamelles s'immergeaient avec la plus ınde difficulté et entraînaient de l'air avec elles. L'air ıvait être soustrait en diminuant la pression; mais il vait toujours une partie de l'argent qui surnageait sur ıu du flacon. Pour les éviter, j'ai été obligé de le rem-r entièrement et de les faire sortir en les recevant dans verre de montre. J'en ai pu tenir compte en évapo-ıt l'eau qui les accompagnait et en les pesant.

Leur densité a été trouvée très faible pour une cause : laquelle je reviendrai dans un très prochain mémoire.

Cadmium. Ce n'est que pour reconnaître l'alonge-ınt que ce métal subit en passant par la filière et pour terminer sa cohésion que j'ai expérimenté sur lui.

Le plomb et l'étain ont été soumis aux mêmes expériences que le cadmium (1).

Laiton. Cet alliage a été examiné dans les mêmes circonstances que le fer et le cuivre.

L'alliage de 0,9 pour cent d'argent et de 0,1 pour cent de cuivre a été examiné comme le cadmium, le plomb et l'étain.

L'alliage des tamtam a été examiné après avoir été fondu en culot, martelé et trempé.

Le reste pourra être facilement exposé dans des tableaux qu'il suffira d'examiner pour que l'on en puisse déduire les conséquences.

---

(1) Deux fils de cadmium de $1^{mm},8800$ de diamètre se sont rompus sous la charge de $18^{k},065$ pour chacun d'eux. Un fil d'étain de $1^{mm},8755$ n'a exigé que $7^{k},069$ pour se casser, et deux fils de plomb de $1^{mm},8675$ se sont rompus par des poids de $6^{k},587$ et $6^{k},339$.

Ces trois fils avaient été faits en les passant dans la même ouverture d'une filière.

Je n'ai cherché à déterminer la cohésion du cadmium que parce que cela n'avait point été fait; mais les expériences inscrites dans cette note ne se rattachent point au présent mémoire.

PREMIER TABLEAU,

ıtant les résultats d'une partie des expériences ɜs sur les fils désignés par les n°s 1, 2, 3, 4, (1).

	NUMÉROS.	DIAMÈTRES.		DENSITÉS.			
		Écrouis.	Recuits.	Écrouis.	Recuits.	Écrouis puis laminés.	Recuits puis laminés.
er.	1	0,3500	0,3750	7,9057	7,7103		
	2	0,6455	0,7000	7,5862	7,5529		7,7417
	3	1,1830	1,1500	7,6781	7,6573	7,7563	7,7234
	4	1,4330	1,4330	7,5803	7,5882	7,6778	7,7136
	5	2,1665	2,1665	7,6359	7,5361	7,7738	7,7334
	6	2,3830	2,4291	7,6279	7,6185	7,6610	7,7440
6		1,3601	1,3756	7,6690	7,6105		
5 derniers		1,5622	1,5757	7,6216	7,5906		7,7312
4 derniers		1,7913	1,7946	7,6305	7,6105	7,7169	7,7286

omposition des laitons qui ont servi pour faire les expériences ɩes dans le mémoire ci-joint.

Laitons. . . .	n° 1	cuivre. .	87,493
		zinc. . .	12,507
	n° 2.	cuivre. .	66,900
		zinc. . .	33,100
	n° 3.	cuivre. .	67,000
		zinc. . .	33,000
	n° 4.	cuivre. .	66,900
		zinc. . .	33,100
	n° 5.	cuivre. .	67,100
		zinc. . .	32,900
	n° 6.	cuivre. .	69,200
		zinc. . .	30,800
	n°s 17 et 18. .	cuivre. .	71,800
		zinc. . .	28,200

ls de laiton n°s 2, 3, 4, 5 et 6 sont dits laitons durs dans le

	NUMÉROS.	DIAMÈTRES.		DENSITÉS.			
		Écrouis.	Recuits.	Écrouis.	Recuits.	Écrouis puis laminés.	Recuits puis laminés.
Fils de cuivre . . .	1	0,6000	,5705	8,5940	8,4324	8,8125	8,8343
	2	0,7165	0,7000	8,4779	8,2695	8,5082	8,8305
	3	1,6030	1,7250	8,7304	8,3783	8,8265	8,9248
	4	2,2165	2,3680	8,6876	8,4845	8,8763	8,9251
Moyennes.		1,2840	1,3409	8,6225	8,3912	8,7059	8,878
Fils de laiton . . .	1	0,1533	0,1533	9,0000	8,0831		
	2	0,6500	0,6633	8,4045	8,4666	8,7384	8,4228
	3	0,7380	0,7066	8,2752	8,2469	8,3551	8,5148
	4	1,0925	1,1830	8,5062	8,3495	8,4070	8,4575
	5	1,6033	1,6583	8,4401	8,3430	8,4623	8,4699
	6	2.3780	2,4330	8,5138	8,4732	8,5026	8,4947
Moyen. des 6		1,1025	1,1329	8,5234	8,3270		
Moyen. des 5 derniers.		1,2923	1,3288	8,4281	8,3758	8,4931	8,4719

Le tableau précédent démontre que le diamètre des fils métalliques augmente par le recuit, tandis que la densité des mêmes fils diminue dans les mêmes circonstances (1).

---

commerce. — Les numéros 2, 3, 4 et 5 renfermaient des traces d'étain.

L'analyse de ces laitons a été faite en partie par voie humide et en partie par voie sèche en chauffant l'alliage dans un creuset brasqué : le zinc s'évapore, et son poids se détermine par défaut.

(1) Il existe une exception apparente pour le fer. Le diamètre moyen de ses fils paraît diminué ; mais comme la densité est également diminuée, il est évident que cette exception est due à l'ellipticité des fils. Comme leur diamètre n'a été mesuré qu'à trois endroits, il est possible que je sois tombé plusieurs fois de suite sur le même axe de l'ellipse, cela m'a déterminé à mesurer les diamètres des fils qui sont l'objet des déterminations suivantes aux deux extrémités et au milieu, en mesurant deux fois à chaque endroit, après avoir fait décrire au fil un quart de circonférence pour apprécier cette différence de diamètre qui est quelquefois considérable.

On trouve que le laminoir écrouit plus les métaux
e ne le fait la filière, que le laminage des fils ait été
ré avant ou après le recuit. On trouve aussi que pour
er et le cuivre, la densité est plus grande lorsque les
ont été laminés après avoir été recuits, que lorsqu'ils
nt été auparavant; c'est le contraire pour le laitôn.
Il faut aussi remarquer un fait très important, c'est
e la densité des métaux tirés en fils très fins, dé-
sse celle de toutes les autres préparations des mêmes
taux.

Pour connaître l'alongement que peuvent subir les
étaux par la traction qu'on leur fait éprouver en les
sant passer dans une ouverture de filière, j'ai d'abord
ité les expériences suivantes :
Huit métaux et alliages ont été passés dans la même
iverture d'une filière, portant le nº 66.
Les différences de leur diamètre comparées à celui de
filière, pouvaient, jusqu'à un certain point, conduire
la connaissance de l'alongement qu'ils subissaient;
ais comme on les enduit de cire pour les étirer, cela
e donne qu'une approximation.
J'ai aussi déterminé leur longueur et leur poids, ainsi
ue leurs densités par expérience; mais, avec les di-
nensions ci-dessus mentionnées, j'ai pu aussi parvenir
connaître leurs densités. On voit qu'elles ne s'accor-
dent pas et qu'il existe partout une différence dont j'ai
été assez heureux pour trouver la cause. Il me sera im-
possible d'en rien dire dans ce Mémoire, parce que cela
m'éloignerait trop du but que je me propose; mais ce
sera le sujet d'une très prochaine publication.

DEUXIÈME TABLEAU.

Résultat des expériences tentées sur les fils n° 66, écrouis.

NOMS.	DIAMÈTRES.	LONGUEURS.	POIDS.	SURFACES DES SECTIONS. En millimètres carrées.	SURFACES DES SECTIONS. Celle de la filière étant 1,0000.	LONGUEURS des fils à vol. égaux, l'ouv. de la filière étant 1,0000.	DENSITÉS. Trouvées par les dimensions.	DENSITÉS. Trouvées en pesant dans l'eau.
Filière (1).	1mm,9500			2mm,9944	1,0000	1,0000		
Arg. 9 + cuiv. 1.	1 ,8935	283mm,925	8gr,610	2 ,8154	0,9402	1,0635	10,7776	10,3169
Cadmium.	1 ,8800	146 ,750	3 ,732	2 ,7759	0,9270	1,0787	9,1670	8,6689
Laiton.	1 ,8785	220 ,375	5 ,571	2 ,7713	0,9258	1,0801	9,1276	8,5344
Fer.	1 ,8775	226 ,700	5 ,117	2 ,7680	0,9243	1,0818	8,2552	7,7385
Étain.	1 ,8755	150 ,700	3 ,144	2 ,7621	0,9224	1,0841	7,5578	7,3395
Cuivre.	1 ,8735	208 ,900	5 ,390	2 ,7563	0,9204	1,0864	9,3760	8,8032
Argent.	1 ,8675	308 ,850	9 ,574	2 ,7386	0,9145	1,0934	10,9720	10,4913
Plomb.	1 ,8675	117 ,600	3 ,879	2 ,7386	0,9145	1,0934	12,0519	11,3775

(1) Le diamètre de l'ouverture de la filière a été déterminé en y introduisant un fil conique de laiton jusqu'à ce qu'il refusât de passer outre; alors on l'y a forcé par le frottement, et c'est l'endroit qui s'est arrêté dans l'ouverture de la filière qui a été mesuré.

L'alongement des fils a été trouvé, en supposant un l qui ait une même surface de section que l'ouverture e la filière, et une longueur représentée par 1,0000, et 1 cherchant quelle deviendrait sa longueur si on lui onnait successivement une surface de section semblable celle des fils; cela, en se fondant sur ce que des cylin-:es égaux en volume ont leur longueur en raison in-erse de leurs bases.

L'alongement des fils pouvait se faire de deux ma-ières : 1° aux dépens de leur diamètre; 2° en augmen-int la distance des molécules.

Le premier mode d'alongement est rendu évident par s faits exposés dans le deuxième tableau; mais l'alon-ement provenant de l'augmentation de la distance des iolécules, m'a paru pouvoir être déterminé en recui-int les fils; car, à une température élevée. les molécules ant pour ainsi dire mobiles, rien n'empêche que, par refroidissement, elles se replacent dans l'état normal.

Pour vérifier cela, les fils du tableau précédent, sus-eptibles d'être recuits, ont été soumis à cette opération ans un courant d'hydrogène sec, et toutes les dimen-ions ont été de nouveau déterminées avec le plus grand oin. Elles sont indiquées dans le tableau n° 3 qui suit :

TROISIÈME TABLEAU.

Dimensions, surfaces des sections et densités de cinq des fils n° 66, déterminées après les avoir recuits, avec les différences indiquant les changemens survenus dans ces valeurs.

NOMS.	DIAMÈTRES.	DIFFÉRENCES des diamètres.	SURFACES.	DIFFÉRENCES des surfaces.	LONGUEURS.	DIFFÉRENCES des longueurs.	CHANGEMENS de dimensions par l'unité de longueur.	DENSITÉS.	DIFFÉRENCES des densités.
Argent.	1mm,9533	+0mm,0858	2mm,9965	+0,2579	308,8625	+0mm,0125	0,000040471	10,3508	0,6212
Arg. 9+cuiv. 1.	1 ,9558 (1)	+0 ,0623	3 ,0042	+0,1888	283,3500	−0 ,5750	0,002029292	10,1207	0,6569
Fer.	1 ,9500	+0 ,0725	2 ,9864	+0,2184	226,5700	−0 ,1300	0,000573774	7,6556	0,5996
Laiton.	1 ,9500	+0 ,0765	2 ,9864	+0,2151	220,3000	−0 ,0750	0,000340444	8,4739	0.6537
Cuivre.	1 ,9491	+0 ,0756	1 ,9836	+0,2273	208,9300	+0 ,0300	0,000143588	8,6518	0,7242

(1) Le diamètre du fil d'argent allié à un dixième de cuivre n'est point exact; car le fil recuit présentait des soufflures dans toute son étendue. J'ai toujours observé la même chose sur cet alliage recuit après avoir été écroui par un moyen quelconque.

[redacted]

n peut remarquer dans ce tableau que les fils de fer, iton et d'alliage d'argent monétaire, ont subi un urcissement qui indique que leurs molécules avaient :artées dans l'alongement qu'ils avaient subi lors ur passage par la filière. Le cuivre et l'argent ont un alongement qui a lieu d'étonner; mais pour er les faits, j'ai recuit d'autres fils métalliques et btenu encore des résultats semblables, comme cela diqué dans le tableau suivant :

QUATRIÈME TABLEAU.

'ont les numéros correspondent à ceux du premier tableau (1).

ls.	Nos	DIAMÈTRES.	LONGUEURS.	POIDS.	DENSITÉS par les dimensions (2).	DENSITÉS du 1er tableau (2).
	6	2mm,4250	315mm,2000	11gr,2040	7,7007	7,6279
	5	2 ,1400	314 ,4000	8 ,4540	7,484	7,6359 (3)
	4	2 ,2265	312 ,2000	10 ,6185	8,7409	8,6876
re.	3	1 ,6145	313 ,3125	5 ,7265	8,9190	8,7304
	6	2 ,3860	286 ,8500	10 ,9760	8,5630	8,5138
m.	5	1 ,6375	314 ,3500	5 ,5830	8,4787	8,4401
	6	2mm,4480	315mm,0500	11gr,2040	7,5579	7,6185
	5	2 ,1410	314 ,3500	8 ,4540	7,3653	7,5361 (3)
	4	2 ,2410	312 ,2500	10 ,6185	8,6268	8,4845
e.	3	1 ,6500	313 ,9000	5 ,7265	8,5369	8,3783
	6	2 ,3980	286 ,8125	10 ,9760	8,4769	8,4732
m.	5	1 ,6430	314 ,1375	5 ,5830	8,3879	8,3430

; diamètres ont été déterminés de nouveau avec le plus grand soin, ils sont très variables dans la longueur d'un fil.

; densités obtenues par les dimensions sont généralement plus : les autres ; cela tient à la même cause que les différences que l'on erver chez les fils n° 66.

tte densité se trouve plus forte que celle qui est portée dans la

Les expériences inscrites dans ce tableau indiquent encore le raccourcissement du fer et du laiton, et l'alongement du cuivre.

Cet alongement du cuivre me paraissant inexplicable dans la théorie de l'étirage des fils, j'ai cru pouvoir l'attribuer à l'action de l'hydrogène sur ce métal. Pour m'assurer de ce fait, j'ai recuit des fils de cuivre dans l'acide carbonique et dans l'air; j'ai trouvé que, par cette opération, ils n'avaient nullement changé de longueur.

Il est très remarquable que l'hydrogène soit sans action de ce genre sur le laiton qui contient beaucoup de cuivre, et il est encore plus digne de remarque de voir ce corps agir sur le cuivre et sur l'argent, pris d'une manière isolée, tandis qu'il est sans action sensible sur l'alliage de ces deux métaux.

Je dois encore faire remarquer que les fils, de différens métaux ou alliages, qui ont passé dans la même ouverture d'une filière, et qui offrent tant de différences dans leurs diamètres, acquièrent cependant des diamètres semblables ou à peu près tels, lorsqu'on les recuit.

Les faits ci-dessus relatés démontrent bien évidemment que les métaux subissent un alongement assez considérable après avoir été écrouis par la filière, et qu'il arrive que, pour quelques uns d'entre eux, cet

---

colonne voisine, et cela paraît évidemment dû à ce que ces expériences ont été faites sur différentes portions d'un même fil et à ce qu'il n'était pas homogène, puisque cette petite différence se retrouve encore dans les fils recuits.

alongement peut en partie avoir lieu aux dépens de la distance des molécules.

J'ai répété toutes les observations du deuxième tableau, tant je craignais de m'être trompé sur les mesures des diamètres; car je savais que ce n'est point sans effort que l'on peut faire repasser un fil dans l'ouverture d'une filière dont il vient de sortir, et je les ai trouvées exactes (1).

Il est simple de penser que, lorsqu'un fil passe forcément dans l'ouverture d'une filière, en vertu de l'élasticité qui lui est propre, ses molécules reviennent en partie sur elles-mêmes, et que son diamètre s'accroît au delà de l'ouverture de cette filière; mais j'ai trouvé un fait auquel je m'attendais peu, et sur lequel je ne conserve pas le moindre doute, c'est que le diamètre d'un fil s'accroît lentement, et qu'il est sensiblement plus grand au bout d'un mois, qu'il ne l'était quelques heures après avoir été étiré. J'ai encore remarqué que des fils écrouis qui avaient été pliés en plusieurs sens, et que j'avais redressés avec beaucoup de soin, perdaient leur rectitude en un jour ou deux. M. Savart avait déjà observé des mouvemens dans l'intérieur des corps solides. (*Ann. de ch. et de phys.*, mai 1829.)

---

(1) Le fer exige un effort assez grand quand on veut le faire repasser dans l'ouverture d'une filière dont il vient de sortir; il en exige encore après y avoir passé 6, 8 et même 10 fois; mais le fil d'argent qui avait été recuit dans l'hydrogène et qui avait acquis par cette opération un diamètre plus grand que celui de l'ouverture de la filière qui avait servi pour le faire, put cependant y repasser en n'employant que la force de deux doigts; il était aussi mou et aussi flexible que du plomb, et le premier repassage dans la filière lui rendit de la roideur.

Pour remplir entièrement le programme que je m'étais formé, et pour compléter mes expériences, il me restait à déterminer la tenacité des fils des différens diamètres et de différentes natures. Pour cela, j'ai employé des fils correspondans aux numéros déjà cités, et d'autres fils étirés exprès dans deux ouvertures d'une filière, portant les n°s 17 et 18, numéros par lesquels je les désignerai.

On trouvera dans ce tableau les moyennes de leurs diamètres mesurés quatre fois.

CINQUIÈME TABLEAU.

Diamètres des fils dont la cohésion a été mesurée.

NATURE des fils.	NOS	ÉCROUIS.	RECUITS dans l'hydrogène.	RECUITS dans l'acide carbonique.	RECUITS dans l'air.
Fer.	1	0,3500	3,3830	0,3830	0,3750 (1)
	17	0,5000	0,5205		0,5400
	18	0,5135	0,5712		
Cuivre.	1	0,5000	0,5312	0,5387	0,5375
	2	0,7125	0,7237	0,7000	0,7325
	17	0,4825	0,5375	0,5062	0,5087
	18	0,4962	0,5812	0,5212	0,5275
Laiton.	1	0,1750	0,1825	0,1825	0,1825
	2	0,6500	0,7200	0,7200	0,6960
	3	0,6675	0,7087		0,7200
	17	0,4718	0,5275		0,5250
	18	0,5185	0,5712	0,5709	0,5700

(1) Cette mesure a été prise sur un fil dont une couche d'oxide avait été séparée; sans cela son diamètre était de 0,3850.

SIXIÈME TABLEAU.

cation des poids qu'il a fallu employer pour rom-
e les fils dont les diamètres sont rapportés dans
cinquième tableau.

RE ls.	NUMÉROS.	FILS écrouis.	FILS recuits dans l'hydrogène.	FILS recuits dans l'air.	FILS recuits dans l'acide carb.
	1	11k,547	5k,425	4k,582	4k,479
		12 ,144	5 ,519	4 ,404	4 ,527
		11 ,824	5 ,492	5 ,037	4 ,527
	17	14 ,042	9 ,829	9 ,738	
		15 ,457	9 ,498	9 ,737	
		15 ,427	9 ,375		
	18	17 ,362	8 ,885		
		17 ,357	11 ,604		
		18 ,097			
e.	1	9k,794	4k,097	5k,722	6k,777
		10 ,659	3 ,936	6 ,347	6 ,687
		10 ,614	4 ,244	5 ,907	6 ,795
	2	13 ,065		9 ,844	10 ,600
		14 ,312		9 ,597	11 ,048
		15 ,329		9 ,907	10 ,747
	17	8 ,157	3k,904	5 ,025	5 ,579
		7 ,212	4 ,113	5 ,200	5 ,619
				5 ,000	5 ,579
	18	9 ,807	2 ,767	5 ,812	6 ,572
		10 ,418	3 ,214	5 ,720	6 ,532
		8 ,999	4 ,361	5 ,745	
on.	1	2k,092	1k,086	1k,132	1k,225
		1 ,975	1 ,185	1 ,094	1 ,135
			1 ,119	1 ,090	1 ,130
	2	27 ,707	15 ,157		15 ,442
		26 ,900	15 ,112		15 ,534
		23 ,065	15 ,401		15 ,642
	3	28 ,462	15 ,449	14 ,983	
		24 ,544	17 ,799	15 ,707	
			15 ,017	15 ,602	
	17	15 ,660	9 ,829	9 ,738	
		14 ,184	9 ,498	9 ,737	
			9 ,375		
	18	16 ,267	9 ,992	9 ,707	8 ,600
		16 ,177	9 ,619	10 ,287	8 ,230
		16 ,077	10 ,157	9 ,800	

Craignant que l'air, le gaz hydrogène, le gaz carbonique, dans lesquels les fils métalliques ont été recuits, n'ayent apporté quelque modification dans leur nature, j'ai cru devoir recuire des fils de platine qui sont inaltérables par l'air, même à la température la plus élevée, pour obtenir une conviction complète.

Diamètre des fils de platine.

Avant le recuit...... = $0^{mm},12675$
Après le recuit....... = 0 ,19000

Poids employé pour les rompre.	
Platine écroui.	*Platine recuit.*
$1^{k},565$	$0^{k},912$
1 ,457	1 ,021
1 ,370	0 ,962

Le résultat de ces expériences est dans le même sens que celui des premières. Elles démontrent évidemment que la tenacité des fils métalliques diminue considérablement par le recuit, et que, si l'on est obligé de leur faire subir cette opération pour les étirer, ce n'est point parce que leur tenacité diminue, mais parce que, replaçant les molécules dans leur position normale, elle leur permet un nouveau déplacement.

L'or, que chacun sait être le plus ductile des métaux, devient tellement facile à rompre par le recuit, qu'on ne lui fait jamais subir cette opération pour l'étirer, mais aussi il peut, au sortir d'une large ouverture de filière, passer dans une très étroite et s'étirer encore avec une grande facilité.

On a dû remarquer que la tenacité du cuivre était beaucoup plus faible que celle du laiton qui, sous ce

port, se rapproche du fer. On devra donc, dans toutes
:irconstances où l'on voudra suspendre des fardeaux,
ployer le laiton de préférence au cuivre ; on pourra
me le substituer au fer lorsque l'on aura à craindre
: ce dernier métal ne s'altère trop par l'oxidation.
Dans aucun cas du même genre, on ne devra faire
ge de fils récuits.

Le diamètre des fils augmentant par le recuit, et leur
acité diminuant en même temps, on peut en conclure
e le rapprochement des molécules qui constituent les
rps, en augmente considérablement cohésion.

Cette remarque, qui pourrait être considérée comme
xpression d'une loi générale, ne doit suivre un rapport
nstant que dans certaines limites ; car il est évident
ie la constitution moléculaire des corps, et les corps
mples me semblent moléculaires comme les autres,
e peut exister que dans certaines limites de pression ;
omme l'état de solidité, de liquidité, ou de fluide aéri-
orme, et un grand nombre de corps composés, ne peu-
ent exister que dans certaines limites de température.

L'augmentation de la cohésion des fils métalliques,
ar le rapprochement des molécules qui les constituent,
xplique très bien comment il se fait que les fils écrouis,
rès fins, ont une tenacité plus grande que celle des gros
ils, lorsqu'on la compare sous le rapport du carré de
eurs diamètres ; car, si la filière produit l'accroissement
usqu'à une certaine profondeur, il est simple de croire
ue les fils d'un petit diamètre seront entièrement écrouis,
andis que les gros ne le seront que vers leur périphérie.
Cela est d'ailleurs démontré par les densités comparées
es fils de même nature et de différens diamètres, et par
eur changement de volume lorsqu'on les recuit.

L'espèce d'enveloppe qui existe autour des fils écrouis permet de comprendre l'erreur dans laquelle on est tombé, en pensant que ces fils étaient moins cohérens que ceux qui avaient subi le recuit, parce qu'ils sont faciles à casser lorsqu'on les plie transversalement; car leurs molécules étant très rapprochées, il arrive que si l'on fait un pli, elles s'appuient les unes sur les autres dans les limites de leur action, vers la courbure concave, tandis que celles qui se trouvent vers la courbure externe sont bientôt portées au delà de leur sphère d'attraction, et cela d'autant plus vite, que les molécules très rapprochées ne peuvent glisser les unes sur les autres sans cesser conserver leurs distances attractives. Cela ne peut avoir lieu aussi facilement pour les fils recuits; car, chez ceux-ci, les molécules qui se trouvent vers la courbure interne d'un pli, peuvent avoir subi un rapprochement dont il résulte que les molécules de la courbure externe en auront été d'autant moins éloignées les unes des autres. Il faut ajouter qu'elles peuvent glisser sans s'écarter aussi facilement que celles qui appartiennent à des fils écrouis.

Ayant pris un grand nombre de densités pour arriver au but que je me proposais par ce travail, et m'étant surtout attaché à déterminer les variations qu'elles pouvaient éprouver chez un même corps, suivant qu'il avait été préparé de telle ou telle autre manière, j'ai cru devoir les rassembler, afin que l'on puisse juger combien elles sont variables, quand bien même on n'a rien négligé pour les obtenir avec une grande précision.

r... fils écrouis = 7,6305 ; fils recuits = 7,600 ; fils écrouis, laminés = 7,7169 ; fils recuits, laminés = 7,7312 ; fer martelé = 7,7433.

ivre fondu en culot refroidi lentement = 8,4525 ; fils écrouis = 8,6225 ; fils recuits = 8,3912 ; fils écrouis laminés = 8,7059 ; fils recuits laminés = 8,8787 ; cuivre martelé = 8,8893.

iton fils recuits = 8,3758 ; fils étirés = 8,4281 ; fils écrouis, laminés = 8,4931 ; fils recuits, laminés = 8,4719 ; laiton martelé = 8,5079.

gent fondu en culot et refroidi lentement = 10,1053 ; en culot laminé = 10,5513 ; martelé = 10,4476 ; grenaillé = 9,6323 ; roché = 8,9646 (1) ; cassant = 9,8463 ; cristallisé en lamelles = 9,5538 ; en fils de 1^{mm},8675 ; de diamètre = 10,4913.

liage de 9 d'argent et de 1 de cuivre, culot refroidi lentement = 10,5988 ; culot laminé = 10,0894 ; écroui par le balancier = 10,3916 ; martelé = 10,2208 ; écroui par le balancier et recuit après = 9,933 ; en fil de 1^{mm},8935 de diamètre = 10,3169.

liage de 4 parties de cuivre et de 1 partie d'étain en culot refroidi lentement = 8,4389 ; martelé = 8,8893 ; trempé = 7,9322.

Conclusions générales.

l résulte des expériences qui font le sujet de ce Méire, 1° qu'un fil métallique est généralement très iralier dans son étendue ; 2° qu'il est impossible, en

---

) Il existait probablement une cavité dans le culot.

usant de précautions semblables, d'obtenir des fils de différentes natures et de mêmes diamètres en les étirant dans une seule ouverture de filière; 3° que, lorsqu'on les étire, ils subissent un allongement aux dépens de leur diamètre, et, quelquefois, par l'augmentation de la distance qui sépare les molécules qui les constituent; 4° que la densité des fils qui ont moins que $0^{mm},5$ de diamètre est très considérable, si on la compare à celles des autres préparations des mêmes métaux; 5° que les fils de $0^{mm},5$ de diamètre, et au dessus, sont moins denses que les lames qui sont préparées en laminant ces fils, soit après, soit avant le recuit; 6° que l'écrouissement augmente la tenacité des métaux d'une manière considérable.

Description de la Dréelite, nouvelle espèce minérale;

PAR M. DUFRÉNOY, INGÉNIEUR DES MINES.

La dréelite a été récemment découverte parmi les déblais qui proviennent de la mine de plomb abandonnée de la Nuisière, dans les environs de Beaujeu. M. le marquis de Drée, auquel cette substance a été apportée, a reconnu par l'examen de sa cristallisation, et par quelques essais chimiques, qu'elle constituait une nouvelle espèce; il m'en a confié un échantillon pour en faire l'analyse.

La dréelite est en petits cristaux rhomboïdaux blancs, nacrés, sans aucunes modifications; matte extérieurement, elle présente un éclat assez vif dans sa cassure;

elle jouit d'un clivage triple parallèlement aux faces du rhomboèdre; le clivage est indiqué seulement par les lignes de fracture qui se croisent parallèlement aux faces. D'après ses caractères extérieurs, ce minéral a de la ressemblance avec la chabasie, et sa forme primitive qui me paraît être un rhomboèdre obtus dont l'angle dièdre serait de 93 à 94°, se rapproche beaucoup de la forme de cette substance.

La pesanteur spécifique de la dréelite est comprise entre 32 et 34.

Cette substance est un peu plus dure que la chaux carbonatée.

Au chalumeau elle est fusible en un verre blanc et bulleux, lequel se colore en bleu par le nitrate de potasse.

Mise en digestion dans l'acide muriatique, elle fait d'abord une légère effervescence, puis elle se dissout en partie lorsqu'on fait bouillir la liqueur pendant une heure.

Cette substance est en petits cristaux disséminés à la surface et dans les cavités d'une roche quarzeuse mêlée de parties feldspathiques altérées, qui me paraît être de l'arkose.

Analyse. — J'ai fait deux analyses de la dréelite, l'une sur $0^{gr},520$ de matière, l'autre sur 0,265. J'ai employé le même procédé; seulement dans la première j'ai cherché si cette substance contenait de l'eau, tandis que dans la seconde j'ai traité immédiatement le minéral en poudre par de l'acide muriatique concentré. Je vais donner quelques détails sur la première analyse. Les 0,520 calcinés dans un petit tube de verre à la chaleur d'une lampe à l'esprit de vin, ont perdu 0,012. Quelques gouttelettes

d'eau qui se sont condensées sur le tube ont prouvé que cette légère perte était due réellement à de l'eau.

J'ai ensuite traité le minéral par de l'acide muriatique concentré; après une heure d'ébullition, la substance paraissait complétement attaquée, et le résidu insoluble se déposait avec une grande facilité. J'ai séparé la liqueur du résidu, et j'ai évaporé; à mesure que le liquide se réduisait, j'ai remarqué qu'il se reformait à la surface des petites paillettes brillantes devenues assez abondantes quand la liqueur a été complétement évaporée; examinées à la loupe, ces paillettes avaient la forme du gypse, ce qui m'a indiqué que la substance contenait du sulfate de chaux. J'ai alors repris par l'eau, et j'ai séparé d'une part de la silice, et une nouvelle liqueur dans laquelle j'ai obtenu successivement :

0,126 de sulfate de baryte correspondant à
 0,0434 d'acide sulfurique,
0,0125 d'alumine,
0,1105 de carbonate de chaux contenant
 0,0623 de chaux.

Le premier résidu pouvant contenir de la silice gélatineuse, je l'ai fait bouillir avec de la potasse caustique, et j'ai recueilli effectivement par ce procédé une certaine quantité de silice qui réunie à celle obtenue précédemment a donné un total de silice de 0,0505.

Quelques esssais m'ayant appris que la dréelite contient une quantité très notable de sulfate de baryte, j'ai traité le résidu par du carbonate de potasse pur, et j'ai transformé le sulfate de baryte en carbonate de baryte, tandis qu'il s'est formé du sulfate de potasse. La quantité de baryte produite par le sulfate de potasse, et celle

résultante du carbonate de baryte ayant présenté des différences notables, je croyais le sulfate de baryte mélangé d'une autre substance; mais la seconde analyse m'a prouvé que cette différence provenait de ce que la potasse caustique que j'avais employée pour dissoudre la silice contenait une petite quantité de carbonate qui avait décomposé une certaine portion du sulfate de baryte formant le résidu. J'ai obtenu dans cette opération 0,3210 de sulfate de baryte.

J'ai annoncé que dans la seconde analyse j'ai dissous la dréelite réduite en poudre sans l'avoir calcinée; j'ai fait cette opération à froid; circonstance qui m'a permis d'observer une légère effervescence due à de l'acide carbonique qui s'est dégagé. La substance contient donc un peu de carbonate de chaux, et peut-être un peu de carbonate de baryte; il aurait été intéressant de chercher à séparer ces deux carbonates; mais je n'avais plus de substance à ma disposition pour faire cet essai. Je transcris en regard les résultats des deux analyses.

	Ire analyse sur 0,520.	IIe analyse sur 0,265.	Résultat en 100 d'après la Ire analyse.
Silice	0,0505	0,0410	9,712
Alumine	0,0125		2,404
Chaux	0,0623	0,0320	11,980
Acide sulfurique	0,0434	0,0208	8,346
Sulfate de baryte	0,3210	0,1705	61,731
Eau	0,0120	»	2,308
Perte et acide carbon.	0,0183	0,0017	3,519
	0,5200	0,2650	100,000

Les résultats de ces deux analyses coïncident assez exactement, à l'exception de la silice qui est plus abondante dans la seconde; il est probable que cette différence

tient à un défaut de lavage. L'effervescence que l'on a remarquée dans la seconde analyse et la présence de l'acide sulfurique dans la liqueur muriatique, indiquent que la substance contient à la fois du carbonate et du sulfate de chaux. En supposant que toute la perte que présente l'analyse soit due à de l'acide carbonique, et en recomposant le sulfate de chaux et le carbonate de chaux, l'analyse devient :

Sulfate de baryte.....	61,731	4,23	2
Sulfate de chaux.....	14,274	1,66 }	1
Chaux en excès......	1,521	0,43 }	
Carbonate de chaux...	8,050	1,27	
Silice..............	9,712		
Alumine............	2,404		
Eau................	2,308		
	100,000		

Les cristaux de dréelite sont implantés sur une roche d'arkose, qui contient des parties nombreuses d'une substance blanche analogue à l'haloysite : le mélange intime de ce silicate me fait présumer que malgré tout le soin que j'ai apporté au triage des cristaux, il en adhérait quelques parties à leur surface ; la silice, l'alumine et l'eau seraient, dans ce cas, étrangères au minéral analysé. Je ferai remarquer en outre, qu'après avoir recomposé le sulfate et le carbonate de chaux, il reste encore une certaine quantité de chaux en excès : on peut supposer ou que cette chaux appartient au silicate mélangé, ou bien qu'elle provient d'une certaine quantité de sulfate de chaux qui a été décomposé par du carbonate de baryte dont je ne peux que soupçonner l'existence ; cette dernière hypothèse me paraît la plus vraisemblable

et la dréelite contiendrait donc à la fois un carbonate et un sulfate double de baryte et de chaux. Si la proportion d'oxigène de la baryte et de la chaux était dans le rapport de 2 : 1, ce qui n'est pas tout à fait exact, on pourrait la considérer comme une espèce de baryto-calcite à deux acides.

La grande proportion de sulfate de baryte et l'incertitude de la composition atomique de cette substance, pourraient peut-être faire soupçonner que cette substance doit être considérée comme une variété particulière de sulfate de baryte; mais cette supposition est inadmissible, et il est certain que la dréelite doit être regardée comme un minéral particulier, les formes cristallines de ces deux substances étant incompatibles.

En effet, le système cristallin de la baryte sulfatée est un octaèdre à base rhomboïdale, dont l'angle est de 125; cette forme primitive correspond à un prisme rhomboïdal droit sous l'angle de 101° 42′, et tous les cristaux secondaires de la baryte sulfatée portent l'empreinte de la perpendicularité de la base sur les faces verticales du prisme. Dans la dréelite, il est certain qu'il n'existe pas d'angle droit, et si par la suite on trouvait des cristaux avec des modifications qui apprissent que la forme de ce minéral n'est pas un rhomboèdre, ainsi que je l'ai indiqué, elle serait alors certainement un prisme rhomboïdal oblique.

J'ai donné le nom de dréelite à ce nouveau minéral pour rappeler que c'est à M. de Drée que nous en devons la découverte; tous les minéralogistes applaudiront à ce faible hommage rendu à un savant qui permet avec tant de bienveillance aux personnes qui s'occupent de sciences d'étudier sa riche collection.

Aperçu de la Richesse minérale de l'empire russe;

D'après plusieurs notes de M. Teploff, officier des mines de Russie.

Cet aperçu statistique, emprunté à l'un des articles de la correspondance de l'Académie, nous a paru devoir être conservé dans nos *Annales*.

« Le tableau placé à la fin de cette note indique les quantités (1) d'or, de platine, d'argent aurifère, de cuivre, de plomb, de fonte, de sel, de houille et de naphte, extraites en Russie dans les années 1830, 1831, 1832, 1833 et 1834. A défaut de renseignemens plus précis, on ne lira pas sans intérêt quelques détails sur la manière dont ces richesses se trouvent réparties entre les diverses contrées de l'empire.

« *Or.* — L'or se trouve au Caucase, dans la Daourie, dans l'Altaï, et principalement dans l'Oural, qui fournit la presque totalité de ce métal précieux. L'or de l'Oural provient soit des mines situées aux environs d'Ekatherinbourg, où l'on connaît dans le schiste talqueux plus de 150 filons, soit des alluvions aurifères généralement répandues sur la pente orientale de cette chaîne, dans une étendue qui n'a pas moins de 5 à 7 lieues de large et 250 de long. Des circonstances locales

---

(1) Les nombres donnés en mesures russes ont été réduits en kilogrammes au moyen des relations suivantes :

1 pud.	=	16k,3592
1 livre = $\frac{1}{40}$ pud.	=	0 ,40898
1 solotnik = $\frac{1}{96}$ livre.	=	0 ,00426

rès favorables rendent l'exploitation de ces alluvions acile et peu coûteuse.

« *Platine.* — Le platine y accompagne souvent l'or; nais il existe aussi des alluvions où le platine se trouve n abondance, à l'exclusion presque complète de l'or.

Argent. — L'argent se trouve au Caucase, dans les nontagnes isolées qui dominent les steppes sablonneuses les Kirghiz; dans la Daourie, et principalement dans 'Altaï, où le métal produit, toujours aurifère, forme es $\frac{5}{6}$ de l'argent extrait dans tout l'empire (1).

« *Cuivre.* — Le cuivre provient du Caucase, des nontagnes situées au milieu des steppes des Kirghiz, e l'Altaï et de l'Oural.

« *Plomb.* — On trouve du plomb au Caucase, dans es montagnes des steppes des Kirghiz et dans l'Altaï.

« *Fer.* — Le fer (2) est exploité au Caucase, dans les épartemens qui environnent celui de Moscou, dans les rovinces méridionales de la Russie, et principalement ans l'Oural, où l'on trouve des montagnes presque ntièrement composées de minerai magnétique. Celle u'on nomme *Grâce-de-Dieu* fournit annuellement, epuis un siècle, 11360000 kilogrammes de minerai, ont la richesse est, moyennement, de 57 p. 100, et tteint souvent 70 p. 100.

« *Zinc.* — Le Caucase, les montagnes des steppes es Kirghiz, produisent une certaine quantité de zinc.

(1) L'or et l'argent extraits dans ces diverses localités sont réunis ns les villes principales voisines des centres d'exploitation, et transrtés chaque hiver à la monnaie de Saint-Pétersbourg où ils subist l'opération du départ par l'acide sulfurique.

(2) Rendu à Saint-Pétersbourg, le fer coûte 34 fr. les 100 kilogr.

Étain, *mercure*. — L'étain et le mercure ont été découverts en Daourie.

« *Sel*. — Le sel s'extrait en abondance des steppes des Kirghiz. Les régions transcaucasiennes renferment aussi d'importantes exploitations de cette substance.

« *Houille*. — La faible quantité de houille exploitée maintenant, provient des provinces méridionales de la Russie.

« *Naphte*. — Le naphte est fourni par le Caucase.

« *Alun*, *soufre*. — Le Caucase, les départemens environnant celui de Moscou produisent de l'alun et du soufre.

« Les gisemens les plus riches, ou plutôt les exploitations les plus actives, sont situées, dans l'ordre de leur importance, dans l'Oural, dans l'Altaï et dans la chaîne de la Daourie. Le nombre des ouvriers employés aux mines et aux usines surpasse 120000. Ils forment une classe particulière, recevant du gouvernement solde et provisions, et ayant en outre la jouissance de terres, de prairies et de forêts. Le travail est proportionné à l'âge et à la force des ouvriers ; il ne leur est imposé que pour 220 jours par an ; les 140 autres leur appartiennent, ils en disposent à leur gré. Les ouvriers restent ainsi attachés au service des mines le même temps que les soldats au service militaire ; ce temps est de 30 années, et par conséquent assez long pour leur donner l'habitude de ce genre de travail et le désir d'y consacrer le reste de leur vie.

« *Diverses substances précieuses*. — Nous ajouterons que les montagnes de la Finlande, qui renferment des minéraux intéressans pour la science, fournissent aussi

perbes granites, employés aux monumens de la le ; la Daourie donne des pierres précieuses ; l'Ou-ırnit aussi des jaspes, des marbres et des gemmes, que le zircon, l'émeraude et la topaze : on y a découvert, dans ces derniers temps, de riches ens de diamans. »

leau du produit des mines de Russie pendant les années 1830, 1831, 1832, 1834.

NCES rES.	1830.	1831.	1832.	1833.	1834.
	kil.	kil.	kil.	kil	kil.
. . . .	6260	6582	6916	6706	6626
. . . .	1742	1767	1907	1907	1695
urif. .	20974	21503	21454	20552	20666
. . . .	3860696	3904543	3620201	3387252 (3)	(4)
. . . .	693478	792935	688351	716500	(4)
. . . .	182721274	180043730	162480224	159113372 (3)	(4)
. . . .	342240893	232821358 (2)	372776283	491862299	(4)
. . . .	7863642	9774998	6596034	8227528	(4)
. . . .	4253000	4253000	4253000	4253000	(4)

sel exploité dans les contrées transcaucasiennes ne figure point dans 1.

xploitation du sel a dû être réduite en 1831, pour achever d'écouler its des années précédentes.

diminution qu'on remarque en 1832 et 1833 sur la production en en fonte, provient de ce que les ouvriers qui se livrent ordinaire-exploitation de ces métaux, ont été employés à d'autres travaux.

rsque cette note a été rédigée, on ne connaissait pas encore les relatifs à ces substances pour l'année 1834.

RS.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	à midi.	à midi.
1	757,95	+16,4		757,65	+21,2		757.44	+22,0		739,17	+16,2		+11,0	+22,6	Quelques nuages.	N. E. faible.
2	761,14	+17,0		760,53	+20,8		759,62	+21,9		759.70	+16,8		+11,4	+22,5	Lég. nuages à l'horizon.	E. forc. moy
3	758,04	+17,2		757 08	+23,8		756 05	+26,5		755 22	+20,6		+11,5	+26,8	Lég. nuages à l'horizon.	E. faible.
4	753,46	+22,6		752,84	+23,6		752.61	+26,2		751,87	+19,6		+17,0	+29,2	Nuageux.	S. faible.
5	753,29	+19,0		753,43	+22,8		753,74	+23.8		756,55	+19,7		+16,8	+23,8	Très nuageux	O. faib.
6	758,64	+19,7		756,28	+22,0		757 73	+23,2		757,80	+18,0		+14.8	+23,5	Nuageux.	N. E. faib.
7	756,75	+18,6		755,72	+20,5		754,62	+21,8		753,95	+17,3		+14.0	+22,4	Couvert,	N E. f. moy.
8	751,32	+17,7		750,55	+19,7		748,94	+19,6		747,88	+15,6		+13.0	+21.2	Couvert.	O. S O. faib,
9	750,70	+14,2		751,15	+16,0		751,38	+15,6		752,07	+10,8		+ 9.8	+16,8	Nuageux.	O. fort.
10	750,54	+13,2		748,43	+16,2		746,44	+17,6		746,16	+13,8		+ 9,6	+18 4	Couvert.	S. forc. moy.
11	748,99	+12,5		749.31	+15,5		750,05	+13,6		751,99	+11,0		+ 8,0	+15,6	Nuageux.	O. fort.
12	745 95	+11,1		744 13	+12,7		742 49	+14,2		743.49	+11,0		+ 8,6	+14,6	Pluie continuelle.	S. très fort.
13	746,87	+12.9		747.09	+17,0		748.03	+15,0		751,63	+13,0		+ 9,5	+17,5	Nuageux.	O. S. O f. mo.
14	755 71	+15,2		756,30	+19,0		757,12	+17,8		758,39	+15.2		+ 9,5	+19,0	Très nuageux.	O. faib.
15	757,57	+15,2		756,27	+20,6		755,06	+21,4		753,09	+16.4		+14.0	+22,0	Nuageux.	S. forc moy.
16	751.77	+14,8		751,57	+15,4		751,41	+14,2		752,12	+12,4		+12,4	+16,5	Couvert, pluie.	O. N O. faib.
17	752,81	+12,4		752,08	+18,0		751,67	+14.8		752,[illegible]	+10.4		+ 8,2	+18,6	Nuageux.	S. O. faib.
18	753,75	+13,0		754,04	+15,7		753,39	+16,9		752.95	+14,0		+ 6,8	+17,6	Nuageux.	S. faib.
19	750,49	+17 2		750,74	+22,0		751.10	+18,8		750,95	+18,6		+13,5	+22,0	Couvert par intervalle.	S. fort.
20	751,21	+15,6		751,72	+20,4		752,55	+20.0		755,38	+16,0		+15 0	+20.8	Couvert par intervalle.	S. O. for. m.
21	754,11	+17,8		752,46	+22,8		751 62	+24,2		752.55	+18,6		+12,8	+24,0	Nuageux.	S. E. for. m.
22	749,82	+19,8		748,95	+23.6		748,19	+25,0		750,09	+16,3		+13,6	+25,8	Nuages clairs.	S. forc. moy.
23	752,98	+17,0		752 92	+21,6		752,01	+22,5		752,28	+12,4		+13.6	+22,7	Très nuageux,	S. forc. moy.
24	753,91	+17,2		753,59	+24,0		753,00	+23,6		754,77	+15,6		+13,0	+24 8	Nuageux.	S. E faib.
25	766,12	+15,7		755,50	+18,5		754,76	+18,8		753.14	+16.0		+13,0	+19,4	Très nuageux.	N. E. faib.
26	751,48	+15.8		750,29	+17,8		748 86	+18,6		748,09	+13,6		+13.4	+19,7	Nuageux.	O. faib.
27	745,87	+14,4		745.82	+14,4		745,50	+16,0		746,81	+11,6		+11,6	+16,0	Couvert.	O. faib.
28	747,33	+14.0		747,59	+15,2		749.35	+16,0		752,30	+ 8,2		+ 8,0	+16,8	Nuageux.	O. S. O. f. [illegible]
29	753,14	+10,8		752,07	+15,9		750.60	+16,0		747,09	+12.0		+ 5,2	+17,0	Nuageux.	S. forc. m[illegible]
30	740,65	+16,5		739,56	+20,0		742,95	+13,5		737,90	+14,0		+11,0	+20,1	Couvert.	S. E. forc. m.
1	755,18	+16,6		754 57	+21,2		753.85	+21,8		754,02	+16,8		+12,9	+22.7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	751,61	+14,0		751.32	+17,6		751,29	+16.7		752,23	+13,8		+10,5	+18,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 9,673
3	750,54	+16,0		749,90	+19,4		749,66	+21,6		749,50	+14.4		+11,5	+20,6	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 9,376
	752,44	+15,4		751,93	+19,4		751,60	+20,0		751,91	+15,0		+11,6	+20,6	Moyennes du mois + 16,1.	

Mémoire sur l'État moléculaire des Corps composés, et Exposition d'une nouvelle Théorie moléculaire servant d'introduction à des recherches expérimentales sur plusieurs composés chimiques;

PAR J. PERSOZ.

Parmi les idées qui occupent maintenant les physi-:iens et les chimistes, il en est une qui domine toutes es autres, c'est celle des atomes, considérés sous le oint de vue physique et chimique. Cela se conçoit quand n voit, d'une part, de nombreux travaux faits sur ce ujet, dévoiler journellement les lois mathématiques uxquelles les corps sont soumis dans leur contact ou eurs combinaisons; et, de l'autre, des relations in-mes exister entre plusieurs propriétés physiques des orps, et leur composition atomique. Si à ces considé-ations nous rattachons encore les brillantes découvertes uxquelles on est parvenu par la théorie atomique, ous ne verrons rien que de naturel dans cette pensée lominante des physiciens et des chimistes. Mais ce qui doit nous surprendre, c'est de voir que l'existence des atomes une fois admise, on ne se soit point encore fixé sur les bases fondamentales de cette théorie. Remarquons en effet que, pour les uns, la théorie atomique n'est autre chose que la théorie des volumes, les corps étant tous supposés à l'état de fluides élastiques; que,

pour d'autres, qui mettent de côté toute espèce de considération, l'atome n'est que la quantité pondérable d'un corps solide, déterminée dans le rapport des combinaisons qu'il peut produire avec la quantité d'un corps prise pour unité; que, pour d'autres enfin, il existe simultanément une théorie des volumes, où les corps étant représentés à l'état gazeux, leurs poids atomiques sont en raison de leur densité; et une théorie, dite corpusculaire (pour la distinguer de celle des volumes), où les corps sont représentés à l'état solide.

Il semble difficile de poser les bases de cette distinction, et il ne l'est pas moins d'accorder la préférence à l'une ou l'autre de ces théories, dans l'état actuel des choses. M. Berzélius établit pourtant cette division, et s'exprime ainsi en parlant de la théorie des volumes, page 27, nouvelle édition de la théorie des proportions: « Je l'appellerai théorie des volumes, pour la distin« guer de la théorie corpusculaire, où les corps sont « représentés à l'état d'atomes solides. » Et plus loin (1) il ajoute: « Bien qu'il paraisse au premier abord que la « théorie des volumes doive être plus facile à prouver « par des faits, ils sont cependant si rares que d'un très « petit nombre l'on est obligé d'inférer tous les autres. » Cependant auparavant, page 9 du même volume, M. Berzélius, après avoir cité le Mémoire de M. Gay-Lussac, sur les combinaisons gazeuses, dit: « Si l'on « substitue le nom d'atome à celui de volume, et qu'on « se figure les corps à l'état solide au lieu d'être à l'état

(1) Page 28.

ızeux, on trouve dans la découverte de M. Gay-ussac une des preuves les plus directes en faveur de hypothèse de Dalton. »

ne m'appartient pas de me prononcer maintenant ces points contestés, et je ne me permettrai pas non ı de venir retracer l'histoire et les progrès de la théo-atomique, quand le savant qui en est le créateur ıt récemment de publier un Traité sur cette ma-e, dans lequel toutes les nouvelles découvertes sont signées et discutées. Je me bornerai seulement à exa-ıer la théorie atomique dans ses points fondamen-x, et je chercherai par un examen scrupuleux à voir :lle n'est point attaquable dans ses principes, lors-on met en comparaison les propriétés fondamentales corps; et, s'il n'est pas possible d'établir des rap-chemens capables de modifier la théorie atomique, e qu'elle est enseignée actuellement.

Ce travail sera divisé en deux parties: dans la pre-ıre, je passerai en revue les principaux points de la orie atomique, en faisant ressortir les objections on peut y faire; et dans la seconde, je chercherai à ıontrer les rapports simples qui existent pour tous corps, dans les combinaisons qu'ils peuvent pro-re, après quoi j'essayerai d'établir une théorie qui lique mieux la généralité des faits.

Théorie atomique. — Il est incontestable que les corps combinent dans un rapport défini et pondérable. Les nbres exprimant les rapports qui existent entre les ntités de deux corps qui se combinent seront les poids ıtifs des atomes supposés à l'état solide, tandis que, con-érés à l'état gazeux, ces poids pourront être multipliés

ou divisés par un nombre entier. Les expériences MM. Dulong et Petit, sur la chaleur spécifique des co ont donné beaucoup de valeur aux nombres exprimai poids relatif des atomes solides. Cependant M. Avog a, par des expériences, fait remarquer que pour qu loi de MM. Dulong et Petit, sur la chaleur spécifiqu corps, pût être applicable à tous les cas, le coeffic 0,375 devait être divisé par deux, par conséquent éq 0,1875, et qu'alors les nombres exprimant les poids miques devenaient de moitié plus petits que ceux g ralement adoptés.

Combinaisons multiples. — Un autre point essei de la théorie atomique, est que si deux corps se c binent en plusieurs proportions, le nombre qui re sente la quantité de l'un des deux sera constant tous les composés, et, au contraire, le nombre ex mant la quantité de l'autre corps sera un multiple un nombre entier de la quantité de ce même corps se trouvait dans le premier composé. En un mot deux corps A, B, se combinent en plusieurs proporti les composés pourront être représentés par A + B, A + $A + B^3$; etc.

M. Berzélius, en comparant les résultats obtenus l'analyse de tous les composés, a été conduit à adme que les combinaisons de tous les corps pouvaient se r porter aux deux séries d'oxidation du soufre et du nit gène, qui sont les suivantes :

$2R + O$, $R + O$, $2R + 3O$, $2R + 5O$, et $2R + 7$

R = at. nitrogène, O = at. oxigène.

$R + O$, $R + 2O$, $R + 3O$.

R = 1 at. soufre, O = 1 at. oxigène.

[éanmoins il ajoute, que rien ne prouve que ces deux es d'oxidation existent dans la nature, et il regarde ne comme probable, que les membres qui manquent s la série du soufre pour la rendre égale à celle du ogène, seront découverts par la suite.

e principe des combinaisons multiples est-il à l'abri toute objection, et résistera-t-il à l'examen qu'on t faire des conséquences auxquelles il conduit ? C'est ne nous allons voir.

n tant que cette loi ne s'applique qu'à constater que grammes de soufre se combinent avec 50 gr., 100 gr., gr. et 150 gr. d'oxigène, pour produire toutes les binaisons du soufre avec ce corps, ce principe est à ri de toutes les objections, et vouloir lui en faire, it contester les travaux analytiques des hommes dont efforts ont le plus contribué à l'avancement de la nce ; mais lorsqu'il doit servir à exprimer l'arrange-nt que les atomes élémentaires prennent en se com-ant, qu'il leur assigne une série de composés aux-ls ils doivent satisfaire, ce principe des combinai-s multiples nous semble inadmissible, parce qu'il insuffisant pour l'explication des propriétés physiques chimiques des corps les plus essentielles, et nous le uvons funeste pour la science, en ce qu'il conduit essairement à mettre des bornes à une science comme chimie, qui ne peut et ne doit point avoir de limites, en ce qu'il conduit encore à établir une distinction nchée de la matière inorganique et celle d'origine or-nique.

Si, comme on l'avance, les composés du soufre ré-tent de l'union :

1° de 1 at. soufre + 1 at. oxigène,
1 at. soufre + 2 at. oxigène,
2 at. soufre + 5 at. oxigène,
1 at. soufre + 3 at. oxigène.

Je demanderai comment on pourra prévoir les altérations que tous ces composés éprouveront dans des circonstances données, et surtout comment il sera possible d'expliquer la différence que l'on observe dans la capacité de saturation de l'acide hyposulfurique, puisque cet acide, pour la même quantité de soufre, sature la moitié moins de base que les autres acides du soufre. La capacité de saturation des corps est, parmi les propriétés chimiques, une des plus essentielles. Quand même la science ne devrait à M. Berzélius que son observation sur l'importance de cette capacité de saturation, ce serait pour les chimistes un des plus grands sujets de reconnaissance.

M. Berzélius dit, page 25 de son ouvrage sur les proportions : « Que la découverte de l'isomorphisme est une « des plus belles et des plus riches en conséquences que « nous offre la chimie moderne. »

Les nombreuses observations de M. Mitscherlich tendent à généraliser la loi suivante : *Qu'un même nombre d'atomes, assemblés de la même manière, produit la même forme cristalline, quelle que soit la différence des élémens.*

Par conséquent dans les exemples suivans :

$P + 2O\frac{1}{2}$, $As + 2O\frac{1}{2}$, $Cr + 3O$, $S + 3O$, $2Al + 3O$, $2Cr + 3O$,

es acides phosphorique et arsénique seront isomorphes, parce qu'ils ont la même composition, et, par la même raison, l'acide chromique sera isomorphe avec l'acide sulfurique, comme aussi l'alumine le sera avec l'oxide chromique. Mais, ceci admis, comment expliquer la cause qui fait que des corps qui ont une composition différente cristallisent cependant de la même manière, et d'où vient au contraire que d'autres, qui ont la même composition, cristallisent sous deux formes opposées.

Certainement il n'y a pas d'analogie de composition entre l'arragonite et le sulfate de baryte, puisque le premier sel a pour composition $Ca\,O + CO^2$, tandis que le dernier est formé de $Ba\,O + SO^3$; et cependant il y a identité de formes (1). Les deux bases ayant la même composition doivent être isomorphes, mais les deux acides ne peuvent l'être, puisque leur composition est différente; s'ils le sont, comme l'indiquent leurs composés salins, la théorie actuelle est insuffisante pour expliquer cette anomalie, qui pourrait bien n'être qu'apparente; c'est ce que nous verrons plus loin.

Quand on fait cristalliser le nitrate plombique ($N^2\,O^5 + Pb\,O$) en présence du nitrate plombique ($N^2\,O^3 + Pb\,O$), la forme du premier n'est point changée; donc ces deux sels sont isomorphes, quoique ayant une composition différente : on ne peut méconnaître l'analogie de forme du borax $Bo\,O^3 + Na\,O + 10\,H^2\,O$, et du carbonate de soude $C\,O^2 + Na\,O + 10\,H^2\,O$, du borax octaédrique $Bo\,O^3 + Na\,O + 5\,H^2\,O$, et du car-

(1) Cette observation est due à M. Kobel. M. Voltz qui nous l'a communiquée a eu l'occasion de la vérifier.

bonate de soude octaédrique $C^2 O^2 + Na O + 5 H^2 O$, cependant, comme dans les exemples précédens, nous avons encore une différence dans leur composition. Ces cas d'isomorphisme sont plus nombreux, je crois, qu'on ne le suppose, et c'est probablement ce qui fait que l'on trouve dans la nature beaucoup de sels qui cristallisent avec d'autres, quoique leur composition ne soit pas pareille. Il est probable que, s'il nous était possible d'obtenir tous les sels anhydres et cristallisés, nous ferions encore de plus grands rapprochemens quant à leur forme; mais ils ne peuvent avoir lieu quand l'eau en est une partie constituante, car alors ses proportions venant à varier, la forme du sel se trouve considérablement changée.

J'ai avancé que le principe des combinaisons multiples, appliqué comme on le fait, était nuisible à la science, en ce qu'il semble lui poser des limites. Ainsi de ce fait, que l'on assigne à tous les corps qui s'unissent, un mode de combinaison correspondant à l'une ou l'autre des deux séries d'oxidation indiquées, il résulte qu'on borne naturellement ses prévisions en traçant un cercle hors duquel nous ne pouvons plus rien entrevoir, à moins qu'on ne découvre de nouveaux corps élémentaires, ou des composés plus compliqués que ceux que nous connaissons.

Certes, jusqu'à présent, il a été beau et utile de pouvoir, comme on l'a fait, calculer à l'avance la composition de plusieurs corps dont l'existence n'était que prévue ; mais maintenant que tout est calculé en vertu de ce principe dans la chimie inorganique, n'y aurait-il pas moyen de le conserver, en agrandissant à l'infini le cercle de nos prévisions, qui se trouve actuellement

rconscrit dans des limites étroites, pàr les conséŀences trop forcées du principe des combinaisons mul›les.

Tandis que nous voyons un grand nombre d'élémens ncourir à la formation des êtres inorganiques, nous ne ouvons pour principe constituant des innombrables oduits du règne organique, que 2, 3 et 4 corps qui, unis dans des proportions diverses, ou dans les êmes proportions, mais assemblées différemment, ›nstituent tous les corps de cette espèce que nous conaissons.

Est-il possible de faire rentrer tous ces derniers comosés, dans les cas de combinaisons multiples, par l'aplication de cette loi, telle qu'elle est définie? Je ne le rois pas. Or, si le principe des combinaisons multiples, el qu'il est admis, était vrai, il serait applicable aux ombinaisons organiques, comme il l'est aux inorgaiques. Si donc il ne s'y applique point, il est faux, ou i le contraire a lieu, qu'il soit vrai enfin pour les comosés inorganiques, il en résulterait que les produits 'origine organique seraient soumis à des lois différentes, t que la matière qui les compose ne serait plus régie par es mêmes forces.

Quand nous considérons les corps organisés, nous ıe pouvons nous refuser à admettre une différence dans ı force qui les régit, et celle qui préside aux combinaions chimiques. Mais lorsque nous examinons les comosés d'origine organique soustraits à l'action de l'orgaisation, nous ne trouvons plus que de la matière ssemblée, selon nous, en vertu de la même force que elle qui réunit les autres corps. Il n'y a que le seul fait

des conditions qui ont présidé à la formation de ces composés et des forces faibles, mais nombreuses, mises en jeu, qui aient pu, je crois, favoriser l'accomplissement de produits si variés, au moyen seulement de 3 à 4 corps.

Les acides organiques n'ont-ils pas, comme les acides inorganiques, une capacité de saturation bien établie; ne forment-ils pas aussi des sels bien définis et soumis aux mêmes lois que celles que nous observons dans les sels inorganiques; n'en est-il pas de même pour les bases salifiables?

D'après ces faits, il nous semble impossible de méconnaître l'analogie qui existe entre tous ces êtres, quoique ceux d'origine organique aient une composition plus complexe en apparence.

Un autre principe de la théorie atomique, non moins attaquable que le précédent, est le suivant : si un composé binaire quelconque, et d'un certain ordre, se combine avec un autre corps, ce dernier sera un composé binaire du même ordre que le premier; et de plus on a fait remarquer que si le même élément électro-négatif était commun aux deux composés, la quantité existant dans l'un était toujours un multiple de celle qui se trouvait dans l'autre. Ce principe devrait donc être repoussé par ce seul fait que nous avons un composé de nitrogène et de carbone (le cyanogène), qui se comporte dans ses combinaisons comme le ferait un corps simple, puisqu'il se combine aux métalloïdes et aux métaux. Beaucoup d'autres corps sont encore dans ce cas.

Le gaz sulfureux se combine directement à certains métaux, et les composés qui en résultent peuvent à leur

our se combiner entre eux, comme le feraient les cyanures correspondans. Dès lors il n'y a aucune raison pour ne pas admettre l'existence de composés analogues; je dirai, au contraire, qu'il y a de puissans motifs d'en prévoir d'autres, et que ce n'est qu'en cherchant, par des expériences, à constater leur existence dans les deux règnes, qu'on établira les rapports les plus intimes entre les corps organiques et inorganiques.

Loi des équivalens. — Si un corps élémentaire A, étant pris pour unité, est combiné successivement aux différens corps élémentaires B, C, D, E, F, etc., de manière à former les premiers composés possibles, on trouve que pour A, dont la quantité égale 1, il faut une quantité des autres corps, représentée par b, c, d, e, f, et que ces nombres proportionnels à A le sont entre eux, c'est-à-dire que pour former un composé C, D, il faudra les quantités c, d. Lorsque nous examinons les corps élémentaires, nous n'avons d'autre remarque à faire au sujet de cette loi, que sur les nombres exprimant l'équivalent des corps gazeux, nombres qui correspondent quelquefois à des volumes différens. Mais lorsque nous étudions les rapports qui existent entre les corps binaires du premier ordre, unis ensemble de manière à former les sels, nous trouvons que les nombres proportionnels de l'acide et de la base représentent des quantités d'oxigène qui sont toujours en rapport entre elles, et que l'oxigène paraît être constant dans les bases salifiables, tandis que les quantités varient dans les acides.

Les exemples suivans viennent à l'appui de cette observation :

Bases.		Acides.		Noms des sels.
$Ka\ O$	+	$S\ O^3$	=	sulfate potassique,
$Ka\ O$	+	$S^2\ O^5$	=	hyposulfate potassique,
$Ca\ O$	+	$P\ O^{2\frac{1}{2}}$	=	phosphate cuivrique,
$Ca\ O$	+	$N^2\ O^5$	=	nitrate calcique,
$Hg\ O$	+	$N^2\ O^5$	=	nitrate mercurique,
$Hg^2\ O$	+	$N^2\ O^5$	=	nitrate mercureux,
$Ba\ O$	+	$S\ O^3$	=	sulfate barytique,
$Ca\ O$	+	$C\ O^2$	=	carbonate calcique,
$Fe\ O$	+	$C^2\ O^3$	=	oxalate ferreux,
$Mn\ O$	+	$Cl^2\ O^5$	=	chlorate manganeux,
$Ka\ O$	+	$Cl^2\ O^7$	=	hyperchlorate potassique,
$Ni\ O$	+	$P^2\ O$	=	biphosphate nicolique,
$Ur\ O$	+	$S\ O^3$	=	sulfate uraneux.

D'après cela, on peut se demander pourquoi la ca
cité de saturation d'un corps est diminuée dans de
tains composés; comment des acides qui ont une c
position toute différente peuvent s'échanger; et enfi
quoi tient la capacité de saturation des acides et
bases? On peut répondre à la partie de cette dern
question, qui a trait aux bases salifiables, puis
suffit de jeter un coup d'œil sur la composition
oxides renfermés dans le tableau précédent, pour
frappé par l'unité d'oxigène qui se trouve dans tous
composés : on voit aussi que le métal y entrant pou
ou deux atomes, la quantité d'oxide nécessaire
saturer un poids donné d'acide, sera toujours pro
tionnel au volume d'oxigène qu'il renferme. En co
quence, on peut établir que dans toutes les bases
exception, la capacité de saturation est en raison d

ıantité d'oxigène ou de l'élément électro-négatif qu'elle ›nferme.

S'il nous a été facile d'expliquer le pouvoir de satu- tion des bases, en sera-t-il ainsi pour les acides? quel ıide trouverons-nous dans la théorie atomique, telle ı'elle est conçue, qui puisse nous faire découvrir pour- ıoi des acides formés par des mêmes radicaux ou par s radicaux différens, ont une capacité de saturation ıi ne sera pas plus en rapport avec le volume du radi- ıl qui les constitue, qu'avec le nombre d'atomes d'oxi- ène qu'il renferme? S'il est démontré que la capacité : saturation des bases est déterminée par le nombre de élément électro-négatif qu'elles contiennent, il nous ›mble évident que ce même élément doit encore déter- ıiner la capacité de saturation des acides; c'est ce ıe nous espérons pouvoir mettre à l'abri de toute ob- ction.

Dans l'état actuel des choses, je ne crois pas qu'il soit ›ssible d'expliquer pourquoi des acides différens par ›ur composition peuvent cependant s'échanger mu- ıellement; car en invoquant même la loi de composi- on des sels formés par le même acide, et des bases di- ›rses, ce ne serait point à notre avis résoudre la diffi- ılté, puisqu'il resterait toujours à concilier ces faits ›ec les principes de l'isomorphisme, qui est une pro- riété moléculaire si importante, que la théorie ato- ıique y a trouvé un grand appui, puisque, dans beau- ›up de circonstances, on a pu s'en servir pour rectifier s poids atomiques de plusieurs corps; mais, comme ›us avons déjà eu occasion de le faire remarquer précé-

demment, la théorie atomique consacre un assez grand nombre d'anomalies.

Si, d'après un ensemble de propriétés chimiques, il nous a été possible de rapprocher des corps analogues par leurs caractères, comment expliquerons-nous pourquoi, lorsqu'on a obtenu avec un certain corps une série de composés, on n'obtiendra pas toujours, avec un corps qui lui est analogue, la même série de composés correspondans? D'où vient, par exemple, qu'on n'a point encore obtenu le chloride arsénique, correspondant au chloride phosphoride? le phosphore et l'arsénic ont cependant la plus grande analogie. Pourquoi, en combinant le chlore au soufre, n'obtient-on que le chloride sulfureux, et non point le composé de chlore et de soufre correspondant à l'acide sulfurique? Comment se fait-il enfin qu'on n'obtient point de composés de nitrogène et de soufre, tandis que ce dernier se combine en plusieurs proportions avec l'oxigène.

Pour terminer cet examen de la théorie atomique, je pourrais encore soulever la question des phénomènes isomériques des corps, mais ce sujet sera mieux placé dans la seconde partie de ce mémoire, lorsque ces phénomènes découleront naturellement des principes que nous avons posés.

SECONDE PARTIE.

Considérations sur les propriétés des corps, et exposé de la théorie moléculaire.

Ayant passé en revue les principales objections que l'on pouvait faire à la théorie atomique, nous allons ex-

ıyer d'en présenter une qui embrasse mieux la géné-
ılité des faits, après toutefois avoir mis en présence
:s propriétés physiques et chimiques des corps, parce
ue de leur comparaison résultera quelques rapproche-
ıens qui sont restés inaperçus.

Propriétés physiques — MM. Ampère, Dulong et
'etit, ainsi que M. Mitscherlich, ont fait voir tout le
arti que la chimie pouvait tirer de certaines propriétés
ıhysiques des corps bien établies. Les considérations de
I. Ampère, surtout, sont propres à exciter notre sur-
ırise, je dirai même notre admiration, quand on se re-
ıorte à l'époque où il établit son système de classifica-
ion des corps, système fondé principalement sur des
ıropriétés physiques, mais tellement importantes, que
louze ans à l'avance il a assigné à des métaux encore
nconnus le rang qu'ils devaient occuper, et leurs prin-
:ipales propriétés.

L'état physique de certains corps composés, leur
:ouleur, sont à notre avis d'une grande importance;
les comparaisons nombreuses nous ayant démontré que
la volatilité des chlorides à radicaux simples ou compo-
sés, était liée avec le pouvoir que possédaient ces mêmes
radicaux, de former des acides lorsqu'ils se trouvaient
en combinaison avec l'oxigène, ou d'autres corps élec-
tro-négatifs. Cette remarque, qui jusqu'à présent ne
ıous a offert aucune objection, nous a servi plus d'une
ois, et pourra être utilement appliquée lorsqu'on dé-
ouvrira un corps nouveau, car il suffira de former avec
: corps un chlorure par une des méthodes qui sont à
otre disposition, et d'examiner s'il est volatil au des-
ous du point d'ébullition du mercure, pour en con-

clure que ce même radical en combinaison avec l'oxigène donnera un oxacide, et qu'on peut hardiment rechercher les combinaisons de cet acide avec les bases salifiables. Pour preuve de l'exactitude du fait, il suffit d'examiner le tableau suivant :

Chloride	sulfureux	Tous ces chlorures sont volatils au dessous du point d'ébullition du mercure, et tous les radicaux en se combinant à l'oxigène donnent naissance à des acides puissans.
—	sélénieux	
—	brômique	
—	iodique	
—	nitreux	
—	hydrique	
Chlorure	carbonique	
Chloride	silicique	
—	borique	
—	chrômique	
—	antimonique	
—	osmique	
—	manganique	
—	vanadique	
—	tungstique	
—	titanique	
—	stannique	

La chimie organique offre des exemples de ce genre qui ne sont pas moins frappans.

On peut également faire des remarques sur la couleur des oxides, qui ne sont pas toujours sans intérêt; ainsi, de la nuance du protoxide, on peut conclure celle du peroxide et réciproquement.

Si l'oxide supérieur est blanc ou de couleur claire,

ıxide inférieur sera bleu ou d'une couleur foncée; si ı contraire l'oxide supérieur est de couleur foncée, ›xide inférieur sera blanc ou de couleur claire.

Ces observations font voir la relation qui existe entre composition et les propriétés physiques des corps.

Propriétés chimiques — Parmi les propriétés c... ıiques, la composition et la capacité de saturation sont :s plus essentielles.

Composition. — Si nous comparons la composition e tous les corps binaires du premier ordre, dans le but 'établir une relation entre cette composition et le pouoir qu'ont ces composés d'être acides ou basiques, ou e ne pouvoir jouer ni le rôle d'acide, ni celui de base, ous trouvons pour les composés oxigénés, que tous eux qui renferment des nombres impairs d'oxigène ›nt des bases salifiables ou des acides, et qu'au con:aire, à deux ou trois exceptions près, qui selon nous ne ›nt qu'apparentes, tous les composés renfermant deux olumes ou quatre volumes d'oxigène, ne font jamais ınction d'acide et de base; et nous verrons qu'ils ont esoin d'entrer dans de nouvelles combinaisons pour forıer des composés capables de concourir à la forıation de sels. Le tableau suivant fera ressortir cette érité.

Acide sulfurique.............	*S* O^3,
— sélénique..............	*Se* O^3,
— tellurique.............	*Te* O^3,
— chrômique	*Cr* O^3,
— molybdique.............	*Mo* O^3,

Acide manganique	$Mn\ O^3$,
— nitreux	$N^2\ O^3$,
— nitrique...............	$N^2\ O^5$,
— chloreux..............	$Cl^2\ O^3$,
— chlorique..............	$Cl^2\ O^5$,
— hyperchlorique.........	$Cl^2\ O^7$,
— iodique...............	$I^2\ O^5$,
— brômique	$Br^2\ O^5$,
— phosphorique..........	$P^2\ O^5$,
— phosphoreux	$P^2\ O^3$,
— arsénique.............	$As^2\ O^5$,
— arsénieux	$As^2\ O^3$,
Tous les oxides qui jouent le rôle de bases salifiables.........	$R+O$ $2R+3O\ 2R+3O$.

Dans les suivans, l'oxigène est representé par un nombre pair :

Oxide nitrique.............	$N^2\ O^2$,
Vapeur nitreuse............	$N^2\ O^4$,
Oxide chlorique............	$Cl^2\ O^4$,
Oxide carbonique	$C^2\ O^2$,
Oxides	$W\ O^2$, $Mo\ O^2$, $Mn\ O^2$, $Pb\ O^2$, $Cr\ O^2$, $Vo\ O^2$.

Il y a sans doute une cause qui fait que les atomes élémentaires se combinent avec l'oxigène, dans un certain rapport, pour produire des composés qui, s'ils contiennent un nombre impair d'oxigène, peuvent, par leur réunion, donner naissance à des composés d'un second ordre, par conséquent à des sels. Nous trouve-

s cette cause quand nous pourrons établir l'état mo-
ılaire de ces composés.

'apacité de saturation. — La capacité de saturation ı corps est-elle invariable, ou peut-elle subir des ations dépendantes du rôle que joue un corps dans : combinaison? En examinant la loi des combinai-s multiples, nous avons déjà eu l'occasion de faire ıarquer que, dans les composés du soufre avec l'oxi-e, un atome de soufre et deux atomes d'oxigène dans ide hyposulfurique, disparaissaient sans que nous ns pu jusqu'à présent en pénétrer la cause. Un effet ıblable a lieu dans les combinaisons du carbone et l'oxigène, puisqu'un atome de carbone et un atome xigène disparaissent dans l'acide oxalique.

:n faisant entrer des corps en combinaison avec utres, nous trouverons que la capacité de saturation n certain nombre d'entre eux, varie suivant que ıs un composé ils font fonction d'E — ou d'E+, et : même, elle variera à mesure qu'un corps sera en nbinaison avec d'autres, qui seront plus ou moins élec--négatifs. En combinant les métalloïdes avec l'hydro-ıe et l'oxigène, on pourra vérifier ces observations; nous allons présenter ces combinaisons, afin de pou-r classer les corps en établissant leurs analogies.

L'oxigène, le soufre, le sélénium et le tellure, seront cés l'un à côté de l'autre, parce que, dans un volume résentant la capacité de saturation de leurs composés c l hydrogène, il se trouve le même nombre d'atomes nentaires, et que s'ils produisent deux composés c l'hydrogène, comme le fait l'oxigène, l'un de ces

composés correspondra à l'eau oxigénée par sa composition et par toutes ses propriétés.

L'oxigène étant pris pour unité, le volume représentant la capacité de saturation s'en déduit comme il suit:

Premier groupe.

l'eau	= 2 vol.	= 2 vol. hydrogène + 1 vol. oxigène	
l'hydrogène sulfuré	= 2 vol.	= 2 vol. hydrogène + 1 vol. soufre	
l'hydrogène sélénié	= 2 vol.	= 2 vol. hydrogène + 1 vol. sélénium	
l'hydrogène telluré	= 2 vol.	= 2 vol. hydrogène + 1 vol. tellure.	

Eau oxigénée. . . . . = 2 vol. hydrogène + 2 vol. oxigène
Bisulfure d'hydrogène = 2 vol. hydrogène + 2 vol. soufre.

Les propriétés de ces deux corps se confondent, et on peut être assuré qu'il en sera de même des autres composés correspondans du sélénium et du tellure, lorsqu'ils auront été découverts.

L'analogie de ces corps se retrouve encore dans tous leurs composés binaires, soit avec les métalloïdes, soit avec les métaux.

Deuxième groupe. — Fluor, chlore, brôme, iode, cyanogène.

Le vol. représentant la capacité de saturation de

l'acide fluoride hydrique	= 4 v.	= 2 v. hydrog. + 2 v. fluor	
— chloride hydrique	= 4 v.	= 2 v. hydrog. + 2 v. chlore	
— bromide hydrique	= 4 v.	= 2 v. hydrog. + 2 v. brôme	
— iodide hydrique	= 4 v.	= 2 v. hydrog. + 2 v. iode	
— cyanide hydrique	= 4 v.	= 2 v. hydrog. + 2 v. cyanogène.	

Les quatre premiers ont une analogie qui se manifeste dans tous les composés possibles. En combinaison avec l'oxigène, ces corps donnent naissance à des acides qui ont une même composition et des propriétés qui les rapprochent davantage.

$Cl\ O^3$, $Cl^2\ O^5$, $Cl^2\ O^7$,
$I^2\ O^3$, $I^2\ O^5$, $I^2\ O^7$,
Inconnu, $Br^2\ O^5$, inconnu.

Avec l'arsénic et le phosphore ils produisent des com-
osés correspondans.

Le cyanogène présente des analogies avec le chlore,
fluore, le brôme et l'iode, sous le point de vûe de sa
ombinaison avec l'hydrogène, et avec les métaux; mais
en diffère par ses combinaisons avec l'oxigène (1), car
s composés avec ce dernier corps ne correspondent
ullement à ceux qu'on obtient avec les quatre pre-
iiers.

Troisième groupe. — Arsénic, phosphore et nitrogène.

Le volume représentant la capacité de saturation de

'hydrogène arsénié	= 4 vol. = 2 vol. *As* + 6 vol. hydrogène
'hydrogène phosphoré	= 4 vol. = 2 vol. *P* + 6 vol. hydrogène
'ammoniaque	= 4 vol. = 2 vol. *N* + 6 vol. hydrogène.

Malgré cette analogie de composition, ce groupe ne
eut se maintenir lorsqu'on le soumet à d'autres com-
araisons. L'ammoniaque, par exemple, est une base
alifiable puissante qu'on peut combiner à tous les
cides, tandis que des deux autres composés il n'y a que
'hydrogène phosphoré qui ait pu être mis en combi-
laison avec un hydracide: mais ce qui différencie sur-
out le nitrogène du phosphore et de l'arsénic, c'est

---

(1) M. Ballard vient de découvrir un acide du chlore et de l'oxi-
gène = $Cl^2\ O$, qui rapprocherait beaucoup le premier du cyano-
gène.

que, en combinaison avec l'oxigène dans les composés suivans,

$P^2 + O^5$, $As^2 + O^5$, $P^2 + O^3$, $As^2 + O^3$ saturent une quantité de base représentée par $2R + 2O$, tandis que

$N^2 + O^5$, $N^2 + O^3$ ne saturent qu'une quantité de base exprimée par $R + O$.

En conséquence, dans les acides du nitrogène, 1 atome de radical et $1\frac{1}{2}$ ou $2\frac{1}{2}$ at. d'oxigène figurent en pure perte, quant au pouvoir de saturation.

Quatrième groupe. — Carbone, bore et silicium.

De ces trois métalloïdes, on ne connaît encore que les combinaisons du charbon avec l'hydrogène; les autres n'ont point encore été obtenus.

Le volume représentant la capacité de saturation de

l'hydrogène protocarboné = 4 vol. = $8H + 2C$
l'hydrogène bicarboné = 4 vol. = $8H + 4C$.

Ces composés ne correspondent à aucune des combinaisons formées par l'hydrogène et les métalloïdes. Par quelques propriétés, le carbone peut se maintenir à côté du bore et du silicium, mais par d'autres il tend à s'éloigner; de manière que nous ne pourrons être fixé sur cette question que lorsque nous aurons obtenu les composés de l'hydrogène avec le bore et le silicium. D'une autre part, les séries d'oxidation du bore et du silicium ne sont point connues, puisque jusqu'à présent nous ne connaissons que les acides borique et silicique

t qu'il est très probable, si ce n'est certain, que des
omposés inférieurs existent.

a série d'oxidation du carbone est : $\begin{cases} C + O \\ C + O^2 \\ C^2 + O^3. \end{cases}$

Il résulte des comparaisons que nous avons faites en
issant les corps :

1° Que la capacité de saturation de l'hydrogène n'est
int changée dans les deux premiers groupes, tandis
'elle l'est au contraire dans les deux derniers.

2° Que la capacité de saturation du phosphore, de
rsénic et du charbon, change à mesure que ces corps
nt fonction d'élémens électro–négatifs ou d'élémens
ectro–positifs. Et nous voyons en effet, dans les acides
osphorique, arsénique et carbonique, où ces radicaux
nt positifs, 1 vol. de chacun d'eux être égal à 1 vol.
oxigène ; tandis que, dans les combinaisons avec l'hy-
ogène, où ils jouent le rôle de corps électro-négatifs,
phosphore et l'arsénic perdent la moitié de leur ca-
cité de saturation, et leur volume se trouve doublé.
: charbon perd la moitié ou un quart de sa capacité de
uration, et son volume est doublé ou quadruplé.

3° Et enfin que, dans les composés binaires formés
r les corps du premier groupe, ceux-ci jouant le rôle
élémens (—), on ne pourra les remplacer par d'autres
rps dans le but de produire des composés correspon-
ns, qu'en multipliant leur volume par un certain
teur.

Nous venons de voir dans quelles proportions les
rps s'échangent mutuellement, lorsqu'on les combine

pour obtenir les composés binaires du premier ordre. Nous allons maintenant étudier dans quel rapport se font leurs composés binaires du second ordre.

(2 vol.) $H^2 S$	se combinent à	$2N + H^6$	= (4 vol.)
(2 vol.) $H^2 Se$	—	$2N + H^6$	= (4 vol.)
(2 vol.) $H^2 Te$	—	$2N + H^6$	= (4 vol.)
(2 vol.) $H^2 O$	—	$4C + H^8$	= (4 vol.)
(2 vol.) $H^2 S$	—	$4C + H^8$	= (4 vol.)
(4 vol.) $H^2 Cl^2$	—	$2N + H^6$	= (4 vol.)
(4 vol.) $H^2 Fl^2$	—	$2N + H^6$	= (4 vol.)
(4 vol.) $H^2 Br^2$	—	$2N + H^6$	= (4 vol.)
(4 vol.) $H^2 I^2$	—	$2N + H^6$	= (4 vol.)
(4 vol.) $H^2 Cy^2$	—	$2N + H^6$	= (4 vol.)
(4 vol.) $H^2 Cl^2$	—	$4C + H^8$	= (4 vol.)
(4 vol.) $H^2 Br^2$	—	$4C + H^8$	= (4 vol.)
(4 vol.) $H^2 I^2$	—	$4C + H^8$	= (4 vol.)

Ce tableau nous fait voir, non seulement que les composés gazeux se combinent dans un rapport simple, mais que, dans les sels neutres, le volume de la base est à celui de l'acide comme 4 : 2 ou : : 4 : 4.

Un résultat non moins remarquable, c'est que l'élément électro-négatif détermine la capacité de saturation des acides et des bases ; et ce fait est d'autant plus curieux que, dans les oxides métalliques faisant fonction de base salifiable, nous avons déjà trouvé que leur capacité de saturation était proportionnelle à l'oxigène qu'ils contenaient.

Examinons maintenant s'il est possible de généraliser les phénomènes qui se passent dans la combinaison

ux corps gazeux, en un mot, si l'on peut prévoir
ndensations qui s'y opèrent quelquefois.

Gay-Lussac a déjà traité cette question dans son
ssant mémoire sur la combinaison des corps ga-
; et M. Mitscherlich a annoncé comme loi, dans un
il publié (Annales de Chimie, t. 55, p. 8), qu'il
: un rapport simple entre le volume des gaz que
combine et le volume qui résulte de cette combi-
n.

us ne voyons pas que M. Mitscherlich ait découvert
oi dans ce fait, qu'il existe un rapport simple entre
lume des gaz avant et après leur combinaison, car
ue les corps se combinent en proportions définies,
de toute évidence que ces rapports simples observés
sont que la conséquence.

nous semble qu'on peut formuler les phénomènes
e passent dans la combinaison des gaz de la manière
nte:

Dans un grand nombre de cas, si 1 vol. d'un gaz
t à 1 vol. d'un autre gaz, ils donneront naissance à
. par conséquent la combinaison aura lieu sans con-
ation.

Le volume du gaz composé sera égal au volume
lui des deux gaz qui est entré dans la combinaison
la plus forte proportion.

Le volume du gaz composé sera égal à la somme
az composans, divisée par deux.

Enfin, dans un très petit nombre de cas, ce vo-
sera égal à celui des gaz composans, divisé par

existe probablement d'autres modes de condensa-

tion dans les substances organiques, mais nous ne les connaissons pas encore.

En prenant la densité de plusieurs composés volatils formés par des métaux, nous sommes arrivés à ces résultats : que le volume des métaux supposés à l'état gazeux devait être double, et quelquefois quadruple d celui qu'on admet actuellement ; en conséquence, le poids atomiques seraient moitié ou le quart de ceu adoptés aujourd'hui, ce qui s'accorderait avec les résultats de M. Avogadro.

Les comparaisons que nous avons faites des corp entre eux, et de leurs propriétés physiques et chimique l'extrême simplicité que nous avons observée dans le volumes d'oxigène qui entrent dans les combinaisons celle aussi des gaz entre eux, tout cet enchaînement d circonstances attrayantes, nous ont fait adopter la théorie des volumes. C'est donc à elle que nous nous somme rattachés ; c'est l'admirable découverte de M. Gay-Lussac, sur les combinaisons des volumes, qui nous a serv de guide ; ce sont ses travaux sur l'alcool, le cyanogèn et l'acide hydro-cyanique, qui sont devenus nos types comme ils le furent déjà pour ceux qui l'ont suivi dan l'analyse élémentaire des produits organiques. Mais a lieu d'appliquer la théorie des volumes à quelques com posés seulement, nous avons cherché à lui soumettr tous les corps binaires.

Ne sachant si ce que l'on appelle corps simples l'e réellement, j'ai dû, m'appuyant d'expériences et d considérations particulières, cesser d'apporter aux ato mes toute l'importance qu'on leur accorde, et dirig toute mon attention sur ce que nous appelons les molé

cules d'un corps. Je me suis demandé, par exemple, quelle était la composition moléculaire de l'acide sulfurique, et par la synthèse et l'analyse j'ai trouvé le rapport de 2 vol. gaz sulfureux et 1 vol. oxigène, tandis que sa composition élémentaire serait égale à 1 at. soufre et 3 at. oxigène.

Bien que ce premier résultat fût contraire au principe des combinaisons multiples, ayant fait voir dans la première partie de ce travail qu'il n'était pas à l'abri de graves objections, je ne me suis point crû obligé de le respecter dans toutes ses conséquences, et le mettant momentanément de côté, j'ai admis deux espèces de composition pour exprimer les différens corps composés, l'une atomique ou élémentaire, et l'autre moléculaire, les molécules y figurant à l'état gazeux.

Tant que dans l'analyse des composés inorganiques on s'est borné à exprimer en centièmes les poids relatifs des corps qui les constituaient, et qu'on n'a point pris pour unité le poids de l'un d'eux, la loi des combinaisons multiples a échappé aux chimistes; et tant que, dans les corps d'origine organique, on s'est aussi borné à représenter en centièmes leur composition élémentaire, sans déterminer leurs capacités de saturation, et la densité de la vapeur quand elle pouvait être prise, la science a fait fort peu de progrès, tandis qu'il en est autrement, aujourd'hui que l'on est pénétré de toute l'importance que l'on doit apporter à ce genre de considération.

Pensant que la distinction que nous venons de faire d'une composition moléculaire et élémentaire pouvait aussi avoir quelques heureuses applications, j'ai cher-

ché par des expériences (et lorsque le corps ne le comportait pas), par des inductions, j'ai cherché, dis-je, à représenter l'état moléculaire des composés, en tenant compte pour le faire du nombre d'atomes élémentaires représentant leur capacité de saturation.

Voici quelques uns des résultats auxquels je suis parvenu :

Composition élémentaire.	*Composition moléculaire.*	
$C^2 N^2 O$	2 vol. cyanogène 1 vol. oxigène	acide cyanique
$C^2 N^2 S$	2 vol. cyanogène 1 vol. soufre	ac. sulfocyanique
$C O^2$. .	2 vol. oxide carbonique 1 vol. oxigène	ac. carbonique
$C^2 O^3$. .	4 vol. oxide carbonique 1 vol. oxigène	ac. oxalique
$S O^3$ . .	2 vol. gaz sulfureux 1 vol. oxigène	ac. sulfurique
$S^2 O^5$. .	4 vol. gaz sulfureux 1 vol. oxigène	ac. hyposulfurique
$S^2 O^2$. .	2 vol. gaz sulfureux 1 vol. soufre	acide sulfosulfurique ou acide des bi-hyposulfites
$Se O^3$. .	2 v. vap. d'ac. sélénieux 1 vol. oxigène	ac. sélénique
$T O^3$. .	2 v. vap. d'ac. tellureux 1 vol. oxigène	ac. tellurique
$W O^3$. .	2 vol. $W O^2$ 1 vol. oxigène	ac. tungistique

…position …entaire.	*Composition moléculaire.*	
…) O^3. .	2 vol. $Mo\,O^2$ 1 vol. oxigène	ac. molybdique
… O^3. .	2 vol. $Cr\,O^2$ 1 vol. oxigène	ac. chromique
…a O^3. .	2 vol. $Va\,O^2$ 1 vol. oxigène	ac. vanadique
…a O^3. .	2 vol. $Mn\,O^2$ 1 vol. oxigène	ac. manganique
… O^2. .	2 vol. $Ti\,{}^2O$ 1 vol. oxigène	ac. titanique
… O^2. .	2 vol. $St\,({}^2O)$ 1 vol. oxigène	ac. stannique
… O^3. .	2 vol. $(Si\,O^2)$ 1 vol. oxigène	ac. silicique
… O^3. .	2 vol. $(Bo\,O^2)$ 1 vol. oxigène	ac. borique
… $\frac{1}{2}$. .	1 vol. $P\,\frac{O}{2}$ 1 vol. oxigène	ac. phosphoreux
…) $\frac{1}{2}$. .	1 vol. $As\,\frac{O}{2}$ 1 vol. oxigène	ac. arsénieux
… $\frac{1}{2}$. .	2 vol. $P\,O^{\frac{1}{2}}$ 1 vol. oxigène	ac. phosphorique
… $\frac{1}{2}$.	2 vol. $As\,O^{\frac{5}{2}}$ 1 vol. oxigène	ac. arsénique
… . .	4 vol. $(N^2\,O^2)$ 1 vol. oxigène	ac. nitreux
… .	4 vol. $(N^2\,O^4)$ 1 vol. oxigène	ac. nitrique

Composition élémentaire.	Composition moléculaire.	
$N^2 O^4$. .	4 vol. (N^2 O) 2 vol. oxigène	vapeur nitreuse
$N^4 O^2$. .	4 vol. (N O^2) 2 vol. nitrogène	oxide nitreux
$Cl^2 O^5$.	4 vol. Cl^2 O^4 1 vol. oxigène	ac. chlorique
$I^2 O^5$. .	4 vol. I O^4 1 vol. oxigène	ac. iodique
$Br^2 O^5$.	4 vol. Br^2 O^4 1 vol. oxigène	ac. bromique
$H^2 O$. .	2 vol. hydrogène 1 vol. oxigène	un acide faible ou u[ne] base faible
$Hg^2 O$. .	4 vol. vap. mercure. 1 vol. oxigène	oxide mercureux
$Hg O$. .	2 vol. vap. de mercure 1 vol. oxigène	oxide mercurique
$Cu O$. .	2 vol. vap. de cuivre 1 vol. oxigène	oxide cuivrique
$Cu^2 O$. .	4 vol. vap. de cuivre 1 vol. oxigène	oxide cuivreux
$Fe O$. .	2 vol. vap. de fer 1 vol. oxigène	oxide ferreux
$Co O$. .	2 vol. de vap. de colbat 1 vol. oxigène	oxide cobaltique
$Ka O$. .	4 vol. vap. de potassium 1 vol. oxigène	oxide potassique
$Na O$. .	4 vol. vap. de sodium 1 vol. oxigène	oxide sodique

Pour ne pas trop multiplier les exemples, je me bo[rne]

serai pour le moment à faire remarquer que tous les composés rentrent dans l'une ou l'autre de ces constructions moléculaires, excepté un très petit nombre qui correspondent à un autre système de groupement non moins simple, que j'indiquerai dans la suite en donnant les tables synoptiques de tous les composés envisagés sous le point de vue moléculaire.

Les conséquences que nous pouvons tirer de l'état moléculaire des corps sont :

1° Que les élémens qui concourent à la formation des sels ont la même forme moléculaire ; qu'ils peuvent non seulement s'échanger, mais encore que tous sont aptes à se combiner entre eux, à moins que leur état électrique ne soit tellement rapproché, qu'ils ne se repoussent toujours dans les conditions où il nous est donné de les mettre en présence, sans qu'il soit dit pour cela que dans d'autres circonstances qui nous sont inconnues, nous ne puissions les combiner. Pour le chimiste, il ne doit donc plus y avoir des acides, des bases, mais des composés oxidés, à radicaux simples ou composés, ayant une même forme moléculaire, et doués de propriétés électriques plus ou moins opposées, qui feront que ces corps auront une inégale tendance à s'unir. En un mot, il en sera pour les composés binaires du premier ordre comme il en est déjà des composés binaires du second ordre qui peuvent s'unir mutuellement, sans que pour cela on se soit cru obligé de dire que dans l'alun le sulfate d'alumine était l'acide, et le sulfate de potasse, l'oxide.

2° Que l'élément électro négatif détermine la capacité de saturation des composés binaires du premier or-

dre ; qu'il en est des composé acides comme des oxides, c'est-à-dire, que leur capacité de saturation est en raison de l'oxigène ou de l'E (—) qui en fait partie ; que le radical simple ou composé, s'y trouve pour deux ou quatre volumes.

D'après ceci, nous nous expliquons très bien la différence de capacité de saturation des acides formés par un élément uni à des proportions différentes d'oxigène, puisque, en définitive, c'est 1 vol. d'oxigène qui la détermine, et les objections que nous pouvions faire à la théorie atomique dans l'application du principe des combinaisons multiples, ne peuvent point s'adresser à la théorie moléculaire.

2° Que l'isomorphisme étant une propriété essentielle de la matière, la forme qu'affecteront les corps sera toujours en relation avec leur composition moléculaire, tandis que comme nous l'avons vu précédemment, elle ne correspond pas toujours à la composition élémentaire.

Maintenant nous ne trouverons plus extraordinaire que la baryte sulfatée cristallise dans la même forme que l'arragonite, car ce premier minéral résulte de

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 vol. gaz sulfureux}\\ \text{1 vol. oxigène}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{2 vol. baryum,}\\ \text{1 vol. oxigène.}\end{array}\right.$$

et l'arragonite résulte de

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 vol. oxide carbonique}\\ \text{1 vol. oxigène}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{2 vol. calcium,}\\ \text{1 vol. oxigène;}\end{array}\right.$$

Et nous ne nous étonnerons pas non plus de l'identité de forme du nitrate et du nitrite plombique, puisque le premier est formé de:

$$\left.\begin{array}{l} 4 \text{ vol. } N^2 O \\ + 1 \text{ vol. oxigène} \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l} 2 \text{ vol. plomb,} \\ 1 \text{ vol. oxigène.} \end{array}\right.$$

et que le nitrite contient

$$\left.\begin{array}{l} 4 \text{ vol. } N^2 O^2 \\ + 1 \text{ vol. oxigène} \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l} 2 \text{ vol. plomb,} \\ 1 \text{ vol. oxigène.} \end{array}\right.$$

L'isomorphisme sera d'autant plus parfait, que les condensations seront les mêmes : et de ce que les molécules ne sont pas également denses, il pourra en résulter une différence dans la valeur des angles, et aussi, comme les molécules seront plus dilatables en raison du nombre des élémens qui les constituent, dans de certaines circonstances données la forme en sera modifiée (1).

4° Qu'en reconnaissant à de certains composés la faculté de faire fonction de radical par rapport à une molécule élémentaire, vous admettez par cela même qu'en présence d'une molécule d'un corps quelconque qui lui soit analogue, ce radical pourra s'y unir.

Par exemple, de ce que le gaz sulfureux s'unit à l'oxigène, en produisant l'acide sulfurique, on peut en inférer que ce même gaz s'unira au soufre, au brôme, à l'iode etc....

5° Qu'en admettant la composition moléculaire, nous pouvons pénétrer la cause qui fait qu'avec des corps analogues on n'obtient pas toujours les composés cor-

(1) Voltz, qui a soumis au calcul les changemens qui pouvaient survenir dans un cristal par la dilatation d'un axe, est parvenu à opérer des rapprochemens très intéressans.

respondans. Ainsi si nous avons les composés suivai
avec l'oxigène :

$P^2\ O^5$,
$P^2\ O^3$,
$As^2\ O^5$,
$As^2\ O^3$,
$S\ O^2$,
$S\ O^3$,

et qu'avec le chlore, il nous manque deux comp
correspondans aux acides sulfurique et arsénique,
nous n'obtenions en un mot que :

P^2	Cl^6	correspondans	à $P^2\ O^3$,
P^2	Cl^{10}	—	à $P^2\ O^5$,
As^2	Cl^6	—	à $As^2\ O^3$,
S	Cl^4	—	à $S\ O$,

cela tiendra à la composition moléculaire, coı
nous allons le voir.

L'acide phosphorique est composé moléculaire
d'acide phosphoreux et d'oxigène. Les deux cor
combinent directement; par conséquent il devait en
de même du chloride phosphoreux en présenc
chlore.

L'acide arsénique est composé moléculairement d'
arsénieux uni à 1 vol. d'oxigène, mais cette comb
son ne s'effectue qu'à l'état naissant ou sous cert
influences; par conséquent, le chlore, dans les ci
stances où on l'a fait agir jusqu'à présent sur l'ars
n'a pu que former un composé correspondant à l'
arsénieux, et pour obtenir le chloride arsénique, i

lui mettre le chloride arsénieux avec le chlore à l'état naissant.

L'acide sulfurique résulte de l'union à l'état naissant de 2 vol. gaz sulfureux, et 1 vol. oxigène. Le chloride sulfurique ne s'obtiendra donc que lorsqu'on mettra le chloride sulfureux en présence du chlore dans des circonstances pareilles, ou à peu près, à celles où le gaz sulfureux s'unit à l'oxigène pour former l'acide sulfurique.

Nous pouvons également, en étudiant la composition moléculaire de certains corps, nous rendre compte de leurs décompositions et des produits qui en peuvent résulter.

6° Qu'en admettant l'existence des radicaux composés, nous rapprochons les êtres organiques des inorganiques, et ne voyons dans ce qui les compose que de la matière soumise aux lois universelles qui la régissent; mais cette matière, en présence de forces excessivement faibles, constituera des composés plus compliqués que si elle était en présence de forces énergiques, qui d'ordinaire assemblent les molécules élémentaires d'une manière beaucoup plus simple. Par exemple, le soufre et l'oxigène soumis à l'action d'une grande force chimique, l'acide sulfurique ou sulfureux, prendra toujours naissance; et au contraire, sous d'autres influences, il pourra se produire de l'acide hyposulfurique, dont la composition est tout à fait identique à celle de l'acide oxalique, qui est un produit retiré des végétaux. Ceci établi, les lois de statique chimique de Berthollet seront applicables aux composés d'origine organique, comme elles le sont aux corps inorganiques. A l'appui de cette dernière proposition, je puis citer

à admettre que les acides et les bases organiques ne sont que des oxides à radicaux plus ou moins composés, et que dans beaucoup de cas, si l'on vient à retrancher 1 vol. d'oxigène d'une formule représentant la capacité de saturation d'un acide ou d'une base, il restera un certain nombre d'élémens représentant 2 ou 4 vol. d'un radical composé, qui pourra quelquefois être obtenu en liberté, et d'autres fois en combinaison seulement. Les travaux remarquables de MM. Liebig et Wœhler, sur l'acide benzoïque, viennent à l'appui de ce principe, qui est également soutenu par les considérations de M. Berzélius sur les composés organiques.

3° Que l'eau, en contact avec les métalloïdes, n'ayant pu jusqu'à présent que se combiner avec le chlore, le brôme et l'iode, comme elle s'unit au gaz sulfureux et aux autres acides, pour former des composés salins, nous pourrions en quelque sorte, d'après les lois qui régissent les sels être en droit d'élever des doutes sur la nature simple du chlore, du brôme et de l'iode; et même il ne nous semble pas impossible qu'on parvienne un jour à constater qu'ils sont réellement composés.

Si je n'ai pas embrassé dans ce travail tous les composés formés par les principaux corps électro-négatifs, qui, comme les composés oxigénés, peuvent aussi recevoir l'application des principes que j'ai énoncés, c'est que je n'avais pas la prétention de traiter seul un sujet aussi vaste, pour le développement duquel le concours d'autres chimistes ne peut qu'être très avantageux, et qui nécessite d'ailleurs des connaissances physiques et cristallographiques que je ne possède point.

J'ai commencé par développer les principes qui m'ont

guidé dans les composés formés par l'oxigène, parce que leur application en était plus facile, en ce que ce groupe de corps comprenait un grand nombre de faits inexplicables par la théorie actuelle.

Mémoire sur quelques Combinaisons d'un nouvel Acide formé d'Azote, de Soufre et d'Oxigène;

PAR J. PELOUZE.

Davy a fait l'observation importante que le gaz nitreux (deutoxide d'azote) était susceptible d'être absorbé par un mélange de potasse ou de soude et d'un sulfite alcalin, et que de cette réaction résultait une matière particulière qui a pour caractère principal de dégager abondamment du protoxide d'azote par son contact avec les acides. Ses expériences sont consignées dans le vingtième volume de la *Revue Britannique*, année 1802. On en trouve aussi un extrait dans le Traité de Chimie de M. Berzélius, tome II, page 50.

Davy croyant la présence de la potasse et de la soude libres nécessaire à l'absorption du deutoxide d'azote par les sulfites, et remarquant d'ailleurs que les acides dégageaient, non plus du gaz nitreux, mais bien du protoxide d'azote, de ces nouvelles combinaisons, les considéra comme formées de ce dernier gaz et d'alcalis, et

proposa de leur donner le nom de *nitroxides* de potasse et de soude.

Il essaya sans succès d'obtenir des composés analogues avec l'ammoniaque, la baryte, la strontiane et la chaux.

Pour expliquer la disparition du deutoxide d'azote, Davy supposa que la potasse et la soude, bien qu'incapables d'absorber ce gaz tout formé, pouvaient néanmoins le saisir à l'état naissant, et se combiner avec lui par le jeu des affinités qui décomposaient ce gaz nitreux et le transformaient en protoxide d'azote.

Le célèbre chimiste anglais n'étendit pas davantage ses observations. Les sels qu'il avait obtenus n'ayant pas été degagés des matières étrangères qui les accompagnaient, il ne put ni les soumettre à l'analyse, ni en examiner les principaux caractères; aussi laissa-t-il leur histoire fort incomplète.

Quand, après avoir exposé pendant quelques minutes à un froid de -15 à 20° une éprouvette remplie de deutoxide d'azote, on y fait passer une dissolution aqueuse de sulfite d'ammoniaque refroidie jusqu'au point où elle commence à se congeler, le gaz diminue peu à peu de volume; et si, retirant de temps en temps l'éprouvette du mélange réfrigérant, on l'agite jusqu'à ce que la matière congelée qu'elle renferme se soit fluidifiée, et qu'on répète plusieurs fois cette opération, le deutoxide d'azote est complétement absorbé par le sulfite; et ces deux corps, en disparaissant, donnent naissance à un sel nouveau, très remarquable, sur lequel je reviendrai dans un instant.

Si, au lieu de faire réagir le deutoxide d'azote sur la

sulfite à — 15°, on les met en contact à zéro, ou, mieux encore, à la température ordinaire, les choses se passent tout différemment : le deutoxide d'azote est complétement détruit, il est vrai, mais il est remplacé par la moitié de son volume de protoxide d'azote, et au lieu d'un sel nouveau, on obtient du sulfate neutre d'ammoniaque.

Je ne sache pas que la chimie présente un seul cas semblable, c'est-à-dire, un exemple de réactions aussi différentes à des températures aussi rapprochées, surtout dans les limites inférieures de l'échelle thermométrique. Il est vraisemblable que les faits de cette nature se multiplieront par la suite, et qu'à l'aide de mélanges réfrigérans on parviendra à obtenir des combinaisons qui, bien que peu stables, n'en offriront pas moins une composition et des propriétés définies.

Revenant à l'expérience ci-dessus décrite, si lorsque tout le deutoxide d'azote a été absorbé par le sulfite, on abandonne la dissolution à elle-même, à la température ordinaire, le nouveau sel se détruit peu à peu, laisse dégager du protoxide d'azote pur, et la liqueur ne renferme plus que du sulfate d'ammoniaque. Le volume du nouveau gaz recueilli se trouve être précisément égal à la moitié du volume de deutoxide d'azote employé.

L'instabilité de la nouvelle substance ne me permettait guère d'en faire un examen approfondi : à zéro, elle se change déjà en protoxide d'azote et en sulfate d'ammoniaque ; à la température ordinaire, sa décomposition est rapide ; à 40° et au dessus elle est tumultueuse et se montre comme une vive effervescence ; et d'ailleurs, il n'est pas facile, surtout en été, d'opérer sur les gaz dans

des mélanges réfrigérans. Il fallait donc imaginer un autre mode de préparation, et voici le raisonnement qui me conduisit à le trouver : « Le sel ne peut être ce « qu'a dit Davy, c'est-à-dire une combinaison de pro- « toxide d'azote et d'alcalis, car, puisqu'il est possible « de l'obtenir avec un sulfite neutre, l'acide sulfureux « éliminé de sa base par le deutoxide d'azote, et devenu « acide sulfurique par l'absorption de la moitié de l'oxigène « de ce dernier gaz, le décomposerait infailliblement, et « il en résulterait un dégagement de protoxide d'azote; « mais, d'un autre côté, Davy a obtenu ces combinai- « sons, bien qu'impures, à la température ordinaire, « il les a obtenues avec des sulfites mêlés d'alcalis libres; « il faut donc que ces alcalis augmentent la stabilité des « sels en question, et il est vraisemblable qu'en modifiant « plus ou moins le procédé de Davy, je les obtiendrai « purs. »

C'est en effet ce qui a lieu. La présence d'un alcali libre retarde d'une manière remarquable la décomposition des combinaisons précitées, et fournit en même temps un moyen de les préparer avec facilité. Après quelques essais qu'il est inutile de rapporter ici, je me suis arrêté au procédé suivant, qui m'a le mieux réussi.

On fait une dissolution concentrée de sulfite d'ammoniaque, on la mêle avec cinq ou six fois son volume d'ammoniaque liquide, et l'on y fait passer pendant plusieurs heures du deutoxide d'azote. L'expérience se fait commodément dans un appareil de Woolf. Le gaz qui n'est pas absorbé par le liquide contenu dans le premier flacon, l'est par celui du second ou du troisième

On voit se déposer peu à peu un nombre considérable de beaux cristaux, de même nature que ceux obtenus à une basse température avec le sulfite neutre d'ammoniaque; on les lave avec de l'ammoniaque préalablement refroidie, qui, outre l'avantage de retarder leur décomposition, présente celui d'en dissoudre moins que l'eau pure. Lorsque les cristaux sont desséchés, on les introduit dans un bocal bien fermé; dans cet état, ils ne s'altèrent plus : le même procédé s'applique à la préparation des sels correspondans de potasse et de soude.

Avant de passer à l'examen de cette nouvelle classe de corps, je vais rapporter une expérience qui jette la plus vive lumière sur leur composition.

Si l'on fait passer une forte dissolution de potasse caustique dans un tube gradué renfermant un mélange de deux volumes de deutoxide d'azote et d'un volume d'acide sulfureux, le résidu gazeux est nul après quelques heures. Si le deutoxide d'azote est à l'acide sulfureux dans un rapport plus grand que celui de 2 : 1, l'excès reste libre et non absorbé au dessus de la liqueur, et si, d'un autre côté, on emploie moins de gaz nitreux que la quantité indiquée, le nouveau sel se trouve toujours mêlé de sulfite de potasse : en un mot, les deux gaz, bi-oxide d'azote et acide sulfureux, ne réagissent jamais que dans les proportions de 2 à 1 en volumes.

Il est facile de s'assurer que le sulfite disparaît, et que le sel qui le remplace est formé par un acide nouveau. En effet, le sulfate rouge de manganese introduit dans le tube où la réaction s'est opérée, n'est pas décoloré; d'une autre part, la dissolution sulfurique d'indigo permet de constater, par la permanence, l'absence des ni-

trates et des nitrites; et si, versant un sel de baryte dans la liqueur, on recueille le précipité qui s'y forme, qu'on le lave plusieurs fois avec l'eau de potasse, et qu'on le traite ensuite par l'acide nitrique, il s'y dissout en totalité, et l'on peut aussi s'assurer qu'il n'y a pas eu production de sulfate.

Ces expériences, jointes à celle de l'absorption complète du deutoxide d'azote par un sulfite neutre, à un froid de 15°, ne me laissèrent plus de doute sur la composition de ces nouveaux sels. Deux volumes d'acide sulfureux en réagissant sur quatre volumes de deutoxide d'azote et un atome d'alcali (potasse, soude ou ammoniaque), devaient produire un atome d'un acide particulier, composé de deux atomes d'azote, un atome de soufre et de quatre atomes d'oxigène. Cette présomption a été vérifiée par l'analyse directe des sels.

J'appelle cet acide *nitrosulfurique*, et les sels qu'il forme des *nitrosulfates*.

Nitrosulfate d'ammoniaque.

Le nitrosulfate d'ammoniaque est un sel blanc, d'une saveur piquante et légèrement amère, qui n'a rien de celle des sulfites; il est sans action sur le papier tournesol rouge ou bleu; il cristallise en prismes, à bases de parallélogrammes obliquangles, plus ou moins aplatis, et terminés de différentes manières.

Il est insoluble dans l'alcool, soit à chaud, soit à froid; il se dissout facilement dans l'eau et s'y décompose ensuite avec d'autant plus de rapidité que la température est plus élevée : l'eau retient du sulfate d'ammoniaque,

ndis qu'il se dégage un gaz qui a les propriétés et la omposition du protoxide d'azote. L'alcool précipite ce el de sa dissolution aqueuse. Exposé à une température e 110°, il résiste, mais à quelques degrés au delà il se écompose avec une explosion due à un dégagement raide de protoxide d'azote. Projeté sur des charbons ouges, il y brûle avec scintillation.

Tous les acides en dégagent subitement du protoxide 'azote, et le font passer à l'état de sulfate d'ammoniaque; cette décomposition est lente avec l'acide caronique gazeux, elle marche avec rapidité lorsqu'il est issous dans l'eau.

Abandonné à l'air libre, le nitrosulfate d'ammoniaque y décompose peu à peu, dégage du protoxide d'azote, effleurit et donne un résidu de sulfate d'ammoniaque ur.

J'ai dit plus haut que les alcalis augmentaient la stailité des nitrosulfates; mais, toutefois, cela n'a lieu e jusqu'à un certain degré pour celui d'ammoniaque. e sel mêlé avec de l'ammoniaque caustique concenée, se décompose encore très visiblement, quoique 'ec beaucoup plus de lenteur que dans l'eau pure, et onne d'ailleurs naissance aux mêmes produits.

Cette décomposition s'accorde bien avec ce qu'on obrve quand on fait passer dans une cloche contenant l'ammoniaque liquide, un mélange de deux volumes deutoxide d'azote et d'un volume d'acide sulfureux : bsorption n'est jamais complète dans ce cas, comme le l'est avec la potasse : on a constamment un résidu zeux de protoxide d'azote, et si l'on obtient le nitrolfate d'ammoniaque à la température ordinaire, par

le procédé que j'ai indiqué, cela tient à ce que sa production marche avec beaucoup plus de rapidité que sa décomposition. On voit par là qu'il est possible qu'un corps puisse se former et exister pendant un certain temps à la température même à laquelle il se décompose.

L'excessive mobilité des élémens du nitrosulfate d'ammoniaque et la stabilité que lui donnent les alcalis me firent penser qu'il ne serait pas impossible que ce sel présentât des phénomènes de décomposition de même ordre que ceux si singuliers qu'a observés M. Thénard avec l'eau oxigénée. Effectivement il en est ainsi : beaucoup de corps qui décomposent le bi-oxide d'hydrogène, sans rien prendre comme sans rien perdre, décomposent également les nitrosulfates. La mousse de platine, l'oxide d'argent, l'argent métallique, le charbon en poudre, l'oxide de manganèse, sont dans ce cas : les deux premiers corps surtout agissent avec une extrême rapidité sur le nitrosulfate d'ammoniaque.

Je me suis assuré que ce phénomène remarquable est dû, comme pour l'eau oxigénée, à une action de présence, et qu'il ne se produit jamais qu'une simple transformation du nitrosulfate d'ammoniaque en protoxide d'azote et en sulfate d'ammoniaque. L'oxide d'argent n'est pas réduit, car si on le lave après lui avoir fait décomposer une grande quantité de sel, il se dissout ensuite dans l'acide nitrique, sans dégagement de vapeurs rutilantes.

Il était intéressant de chercher à obtenir des nitrosulfates métalliques en versant une dissolution de nitrosulfate d'ammoniaque dans des sels ayant pour bases des oxides insolubles dans l'eau. L'expérience fut

uite avec des liqueurs préalablement refroidies à quelques degrés au dessous de 0° ; elle donna les résultats suivans : le chloride de mercure, les sulfates de zinc et le cuivre, le persulfate de fer, le protonitrate de mercure, le chlorure de chrome, le nitrate d'argent, produisirent une vive effervescence due à un dégagement de protoxide d'azote ; il y eut en même temps formation de sulfate d'ammoniaque qui se mêla à ces dissolutions salines, sans en troubler la transparence.

Avec l'acétate de plomb, il y eut aussi effervescence et production de sulfate de plomb.

Il serait bien difficile de trouver la cause probable de ces singuliers phénomènes, mais précisément parce qu'ils sont inexplicables aujourd'hui, ils me paraissent devoir appeler davantage l'attention des chimistes, et d'ailleurs est-il rien de plus propre à émouvoir la curiosité que de voir un sel, au seul contact d'un corps qui ne lui cède ni ne lui prend absolument rien, se décomposer avec une rapidité extrême en de nouvelles substances, au milieu desquelles l'agent qui produit ces perturbations si violentes, reste chimiquement passif?

On connaissait déjà deux corps, l'eau oxigénée et l'hydrure de soufre, doués de la propriété de se décomposer sous l'influence d'une simple action de présence. M. Thénard, à qui l'on en doit la première observation, avait bien prévu que les faits de ce genre se multiplieraient, et qu'ils ouvriraient aux chimistes une nouvelle carrière destinée à s'agrandir chaque jour davantage.

Je ne passerai pas sous silence un autre fait qui rapproche encore davantage les nitrosulfates de l'eau oxi-

génée ; il consiste en ce que ces sels, mêlés avec des di
solutions alcalines, cessent de se décomposer sous l'in
fluence des mêmes corps qui les détruisent si rapide
ment quand ils sont dissous dans l'eau pure.

Le nitrosulfate d'ammoniaque contient un atom
d'eau ; sa formule est : $H^6 Az^2, S Az^2 O^4, + H O$.

Nitrosulfate de Potasse.

Il est blanc, très soluble dans l'eau, insoluble dan
l'alcool, sans odeur, d'une saveur légèrement amère
sans action sur les papiers réactifs ; il cristallise e
prismes hexagones irréguliers, semblables à ceux du ni
trate de potasse. Soumis à une chaleur de 110 à 115°, i
ne se décompose pas et ne perd rien de son poids ; un pe
plus haut, vers 130°, il est détruit ; mais au lieu de se conver
tir en sulfate et protoxide d'azote, comme le fait le nitro
sulfate d'ammoniaque, il donne lieu à un dégagement d
deutoxide d'azote et à un résidu de sulfite de potasse.

Les acides les plus faibles en dégagent un gaz auque
on a reconnu les propriétés et la composition du pro
toxide d'azote.

La mousse de platine, l'oxide d'argent, les sulfate
de cuivre et de manganèse, le chlorure de barium, l'acé
tate de plomb, le décomposent et produisent du sulfat
neutre de potasse et du protoxide d'azote : ces réactions s
manifestent toutefois beaucoup plus lentement qu'avec l
nitrosulfate d'ammoniaque. J'ai déjà dit d'une manièr
générale que la stabilité du nitrosulfate de potasse étai
plus grande que celle du composé ammoniacal correspon
dant ; elle l'est même assez pour qu'on puisse employe
l'eau bouillante comme moyen de purification de ce sel.

On n'en décompose de la sorte qu'en assez faible quantité, et en lavant avec de l'eau très froide les cristaux qui se déposent de la dissolution, on les débarrasse facilement du sulfate de potasse qui les imprègne.

Ce sel est anhydre et formé d'un atome de potasse et d'un atome d'acide nitrosulfurique; sa formule est: *Ka Az² SO⁴*; on en a retiré par l'analyse 20 de protoxide d'azote et 80 de sulfate de potasse.

Le nitrosulfate de soude est beaucoup plus soluble; il m'a paru d'ailleurs jouir des propriétés générales assignées à ce dernier sel, et comme il est d'une préparation difficile, je n'en ai pas fait l'objet d'une étude particulière.

Il ne me reste plus pour terminer ce mémoire qu'à discuter deux points de vue principaux sous lesquels il me paraît possible d'envisager la constitution des nitrosulfates. Sont-ils formés par un acide particulier composé de deux atomes d'azote, un atome de soufre et quatre atomes d'oxigène, ou bien sont-ce des sulfates combinés à du protoxide d'azote jouant un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation. La première hypothèse me semble préférable, et voici les raisonnemens sur lesquels elle est basée :

1° Les nitrosulfates ne sont pas précipités par *l'eau de baryte*, et si le protoxide d'azote entrait dans ces sels à la manière de l'eau de cristallisation dans les sels ordinaires, il n'est pas vraisemblable que sa présence pût modifier les sulfates au point de leur faire perdre leur propriété la plus caractéristique, celle de former une substance insoluble avec la baryte.

2° Le nitrosulfate de potasse donne, par la chaleur

seule, un dégagement de deutoxide d'azote et un résidu de sulfite. Il est peu probable que le protoxide d'azote puisse devenir deutoxide à une température de 140°, surtout quand il lui faut prendre l'oxigène qui lui manque à un sel aussi stable que le sulfate de potasse. Et d'ailleurs, l'expérience m'a prouvé que le protoxide d'azote est sans action sur lui à cette même température et au dessus. J'ajouterai que si l'action de la chaleur sur le nitrosulfate d'ammoniaque tend à faire croire à la préexistence du protoxide d'azote dans ce sel, les produits tout différens de la décomposition du nitrosulfate de potasse par le même agent, conduiraient, en adoptant le même raisonnement, à considérer ce dernier sel comme formé de sulfite de potasse uni à du deutoxide d'azote.

J'aime mieux voir dans l'action de la chaleur une force désorganisatrice dont les effets sont variables comme la nature des substances sur lesquelles elle s'exerce. La question me paraît être absolument la même que celle des nitrates et des hyposulfites, dont il n'a pas été possible de retirer les acides hyposulfureux et nitreux; seulement, au lieu de deux élémens, l'acide nitro-sulfurique en contient trois, ce qui d'ailleurs n'est pas sans exemple en chimie.

J'ai cherché à isoler cet acide et à le préparer directement, sans l'influence des bases; je n'y suis point parvenu, mais dans le cours de mes essais j'ai eu occasion de remarquer un fait curieux qui est en désaccord avec tout ce qui a été dit ou écrit sur la théorie de la formation de l'acide sulfurique; c'est que le deutoxide d'azote et l'acide sulfureux peuvent produire de l'acide sulfurique sans

que la présence de l'air ou de l'oxigène soit nécessaire pour cela. L'expérience est facile à faire, et je l'ai répétée nombre de fois. Deux cents volumes de deutoxide d'azote et cent volumes d'acide sulfureux abandonnés pendant quelques heures à eux-mêmes à la température ordinaire, dans un tube gradué renfermant une petite quantité d'eau bouillie, se convertissent en acide sulfurique pur et en un résidu de protoxide d'azote égal à cent volumes : tel est le résultat; quant à la théorie, je suis porté à croire qu'il se forme d'abord de l'acide nitrosulfurique, et qu'il se décompose ensuite de la même manière et avec plus de facilité encore que les nitrosulfates.

La théorie, ou plutôt les théories, de la formation de l'acide sulfurique, telles qu'elles ont été proposées, doivent donc subir une modification notable, car il est impossible qu'il ne se produise pas une certaine quantité de protoxide d'azote dans les chambres de plomb. Je suis depuis long-temps occupé d'expériences relatives à ce sujet, et j'espère en publier bientôt les résultats.

es Effets électriques produits dans le contact de certaines Substances minérales et de l'Eau; de la Formation du Carbonate hydraté de cuivre cristallisé au moyen des Forces électriques;

Par M. Becquerel.

Occupé, dans ce moment, des applications de l'électricité à la géologie et cherchant à leur donner de l'extension, j'ai étudié la nature des effets électriques qui ont lieu dans le contact de certaines substances minérales et de l'eau. Les résultats auxquels je suis parvenu, ne seront pas, je crois, sans quelque intérêt pour l'électro-chimie.

On sait que lorsque deux substances réagissent chimiquement l'une sur l'autre, elles prennent chacune un excès d'électricité contraire; celle qui est acide, ou du moins qui se comporte comme telle dans l'acte de la combinaison, rend libre de l'électricité positive, et l'autre de l'électricité négative. Ces deux électricités, en se recombinant sur la surface même de contact, produisent de la chaleur selon toutes les probabilités; si la recomposition s'opère le long d'un corps quelconque en contact avec les deux autres, outre la chaleur dégagée, l'action chimique reçoit alors un nouveau degré d'énergie, d'où résultent des produits qui dépendent de la nature des corps agissans. Ainsi donc, toutes les fois que trois corps sont en contact et que l'un d'eux est attaqué chimiquement par l'un des deux autres, il y a production

l'un courant électrique et formation de nouveaux com-
osés. Que se passe-t-il quand la réaction chimique est
ellement faible qu'elle ne puisse être constatée par au-
un des moyens dont la science dispose? Voici les ré-
ultats que j'ai obtenus en essayant de résoudre cette
question.

Nous avons déjà prouvé que deux lames, l'une d'or
et l'autre de platine, dont les surfaces sont très nettes et
ont séjourné pendant quelque temps dans de l'eau dis-
illée qui leur enlève tous les corps étrangers, ne don-
nent naissance à aucun effet électrique de tension, par
eur contact mutuel, ni à aucun courant quand, après
es avoir séparées et mises en communication chacune
vec l'une des extrémités du fil d'un multiplicateur, on
es plonge dans un liquide qui ne réagit pas chimique-
ment sur l'une d'elles. Il en est encore de même quand
n substitue au platine un des métaux avec lesquels il
st ordinairement associé. Ces deux expériences, comme
ous l'avons déjà fait observer, sont décisives en faveur
e l'origine chimique attribuée à l'électricité voltaïque.
D'un autre côté, nous savons que le contact de l'or ou
u platine avec le peroxide de manganèse, l'anthracite,
a plombagine, etc., est accompagné d'effets électriques
le tension, bien que ces dernières substances ne parais-
ent éprouver aucune altération de la part de l'eau dis-
illée, ou du moins, s'il en existe une, elle est si faible
qu'elle doit exiger un temps considérable pour être ren-
ue sensible à nos yeux autrement que par des effets
électriques.

Examinons actuellement la nature des courans qui
ont produits, quand ces mêmes substances constituent

un circuit fermé avec l'eau et le platine. Supposons que l'on ait fixé à l'une des extrémités du fil d'un multiplicateur un cristal de peroxide de manganèse d'un centimètre de long et de quelques millimètres de large, et à l'autre une lame de platine de mêmes dimensions; l'aiguille aimantée est aussitôt déviée plus ou moins de sa position ordinaire d'équilibre, selon la sensibilité de l'appareil, dans un sens tel que le peroxide prend à l'eau l'électricité positive, comme le fait ordinairement tout corps qui perd de l'oxigène ou qui se comporte comme un acide; l'aiguille revient ensuite à zéro aussitôt qu'elle a cessé d'osciller. Si l'on interrompt le circuit sans changer le contact du peroxide ou du platine avec l'eau et qu'on le rétablisse aussitôt, l'aiguille reste au repos; mais il n'en est plus de même quand l'interruption dure plus de cinq minutes; dans ce cas elle est déviée d'un certain angle dont la grandeur dépend du temps pendant lequel le circuit est resté ouvert.

Le circuit ayant été interrompu, enlevons une des chevilles de communication du multiplicateur, retirons de l'eau le peroxide, remettons en place la cheville, puis replongeons le minéral, l'effet sera le même que s'il n'eût pas changé de place; cet effet se conçoit puisque la couche d'eau qui adhérait à la surface n'a pas été enlevée. Quand la décharge a été opérée, on n'obtient plus également ce courant en retirant de l'eau le peroxide et le replongeant immédiatement; nous disons immédiatement, parce que si l'on attend que l'eau qui est à la surface soit évaporée, on a un courant, lors de l'immersion.

En général, il ne faut commencer les expériences que

ue le circuit étant fermé depuis quelque temps, la
ıtion est nulle.

s résultats suivans nous indiquent les angles de dé-
on obtenus dans cinq expériences.

CORPS SOUMIS à l'expérience.	DURÉE de l'interruption.	DÉVIATION de l'aiguille aimantée.
	15 minutes,	8°,50
ide de manganèse +	30 minutes,	12°,50
e.	1 heure,	15°,50
–.	3 heures,	23°,00
	9 heures,	27°,00
	24 heures,	28°,00
	15 minutes,	6°,00
acite —	30 minutes,	8°,50
e.	1 heure,	9°,00
⊦.	3 heures,	9°,00
re de fer + ...	15 minutes,	8°,50
e.	30 minutes,	11°,00
–.	1 heure,	16°,00
	3 heures,	20°,00

s faits précédens nous pouvons conclure 1° que
ue le platine, l'eau et une substance minérale
uctrice et difficilement altérable, forment un cir-
fermé, il se produit une décharge électrique instan-
e, analogue à celle que donne la bouteille de Leyde,
ıstant où l'on ferme le circuit; 2° que l'on ne peut
nir une seconde décharge qu'autant que le circuit
interrompu pendant quelque temps; 3° que la dé-
ge est d'autant plus intense que le circuit est resté

plus long-temps interrompu; qu'il est probable que l'accroissement dans l'intensité de la déviation, a une limite qui est déterminée par la tendance que possèdent les deux électricités dégagées à franchir la surface de contact, pour réformer du fluide neutre, tendance qui dépend de la conductibilité des corps et des causes qui font varier leurs propriétés électriques. Analysons maintenant le phénomène. L'effet produit ne doit-il pas être attribué à un excès d'électricité libre dégagée dans la réaction chimique très lente de l'eau sur le minéral, lequel excès, en raison de la mauvaise conductibilité de ce dernier, est resté engagé entre ses molécules où il s'est accumulé jusqu'à un certain degré, de manière à produire ensuite une décharge analogue à celle de la bouteille de Leyde quand on établit la communication de la manière indiquée. L'électricité de tension récueillie dans le contact de ces corps, vient à l'appui de cette opinion. Nous devons faire observer aussi qu'en isolant le multiplicateur, le vase qui renferme l'eau, ainsi que les fils de platine qui établissent la communication entre l'appareil et les substances soumises à l'expérience, les résultats ne changent pas, et qu'il en est encore de même si, pendant l'interruption, l'on met en communication avec la terre, soit le minéral, soit l'eau. Or, puisque dans les mêmes circonstances, le courant augmente d'intensité, il faut donc que les deux électricités dégagées se trouvent en équilibre à la surface du contact des deux corps, comme cela a lieu dans le condensateur; de sorte que la surface de contact produit le même effet que la couche isolante dans ce dernier appareil. Tel est le caractère distinctif des effets électriques que nous décrivons.

L'instantanéité de la décharge n'a lieu cependant qu'autant que la portion immergée a peu d'étendue, car si elle a plusieurs centimètres carrés de surface et même moins, la décharge met plus ou moins de temps à s'effectuer, cet effet provient très probablement de la mauvaise conductibilité du minéral qui ne permet pas à toute l'électricité intermoléculaire de s'écouler immédiatement. L'expérience suivante vient confirmer cette conjecture. Substituons à la lame de platine une substance minérale qui soit moins bon conducteur; opérons, par exemple, avec un cristal de peroxide de manganèse et un morceau de plombagine; à l'instant où l'on ferme le circuit on a une décharge assez forte qui n'est que partielle, puisque ces substances conservent encore, pendant un temps plus ou moins long, la faculté de donner un courant continu quand le circuit est fermé. Ce courant diminue insensiblement d'intensité et finit par devenir nul. L'aiguille n'est plus déviée ensuite quand on interrompt et que l'on referme le circuit aussitôt. Si l'on veut avoir de nouveau un courant, il faut de toute nécessité laisser le circuit ouvert pendant quelque temps, alors les mêmes effets décrits ci-dessus se reproduisent.

Il est donc bien démontré maintenant que, lorsqu'une substance minérale, telle que le peroxide de manganèse, la plombagine, l'anthracite, l'yenite, etc., est en contact avec de l'eau chimiquement pure, la substance et l'eau prennent, chacune, une charge d'électricité contraire, dont l'intensité augmente peu à peu jusqu'à un certain degré, de manière que les deux corps, par leur contact mutuel, constituent un véritable condensateur.

Nous voyons bien qu'un minéral suffisamment conducteur se charge d'un excès d'électricité, qui est dissimulé par l'excès d'électricité contraire que prend l'eau; mais cette dissimulation est-elle complète, surtout dans les corps où la conductibilité n'est pas aussi grande que dans les métaux? Pour savoir à quoi s'en tenir à cet égard, il faut plonger à moitié, dans l'eau, un morceau de peroxide de manganèse cristallisé, d'un certain volume, puis le toucher avec les deux bouts du fil d'un multiplicateur, en divers points, afin de s'assurer si ces points possèdent ou non la même espèce d'électricité. L'expérience prouve que si l'on touche le peroxide d'une part à peu de distance de la surface immergée, et de l'autre dans la partie la plus éloignée, on a un courant dont la direction annonce que la dernière partie a fourni l'électricité positive et l'autre l'électricité négative. Ce résultat semblait annoncer que le peroxide plongé dans l'eau acquerrait une polarité électrique analogue à celle de la tourmaline, quand on éleve ou l'on abaisse sa température. J'avais d'abord interprété ainsi ce phénomène; mais en analysant toutes les circonstances de sa production, j'ai reconnu que l'effet pouvait être attribué à une petite couche d'humidité qui se trouvait adhérente à la surface dans la partie inférieure et non à la partie supérieure; car on peut reproduire aisément cet effet, en appliquant à deux points du minéral, qui ne donnent pas ordinairement de courant, les deux bouts du fil du multiplicateur dont l'un a été plongé préalablement dans l'eau, puis essuyé. La petite couche d'eau hygrométrique qui reste, suffit pour réagir sur le peroxide de manganèse et communiquer à ce dernier l'électricité positive;

tandis que le métal prend l'électricité négative de l'eau. Cette explication étant très admissible, nous avons cru devoir la donner en même temps que l'autre qui tend à faire considérer le peroxide plongé dans l'eau comme possédant une polarité électrique, en raison de l'imparfaite conductibilité du premier. Suivant cette manière de voir, il faudrait supposer qu'il s'opère des décompositions successives d'électricité dans le minéral, comme dans les corps mauvais conducteurs que l'on électrise par un de leurs bouts. De nouvelles recherches fixeront les idées à cet égard.

Les faits que nous venons d'exposer, sont-ils favorables ou non à la théorie du contact, telle que l'a imaginée Volta ? Les partisans et les adversaires de cette doctrine pourront également s'en emparer pour la défendre et la combattre. Quant à nous, quoique nous soyons disposés à reconnaître une origine purement chimique à l'électricité voltaïque, et que nous reconnaissions que l'eau puisse réagir sur le peroxide de manganèse, nous nous demandons quelle est la nature de l'action chimique que l'eau distillée exerce sur la plombagine et surtout sur l'anthracite, dont la force de cohésion est si grande, que cette substance résiste jusqu'à un certain degré à l'action du feu ? Dans l'impossibilité de répondre à cette question, nous émettons de nouveau l'opinion que nous avons déjà soutenue, qu'il peut très bien se faire qu'il y ait dégagement d'électricité, dans le contact de deux corps, quand leur attraction est suffisante pour troubler l'équilibre naturel des molécules en présence, et non pour vaincre la force de cohésion, qui s'oppose à leur combinaison. L'expérience suivante tend encore à confirmer

cette conjecture. Opérons avec une lame d'or et une lame de platine, l'une et l'autre en communication avec avec le multiplicateur. Plongeons-les dans de l'eau ordinaire ; si les deux surfaces sont très nettes, il n'y a pas de courant ; en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique, interrompant le circuit et le refermant aussitôt, il en est encore de même, conformément au principe que nous avons établi il y a long-temps, qu'il n'y a jamais de courant électrique, à moins que l'un des corps ne soit attaqué chimiquement. Au lieu de refermer le circuit aussitôt, laissons-le ouvert, on aura une déviation de 5 à 6 degrés, qui sera produite par une décharge instantanée, analogue à celle que nous avons obtenue avec les minéraux. La direction de ce courant annonce que l'eau légèrement acidulée a pris l'électricité positive, comme si elle avait attaqué l'or, et cependant nous ne connaissons pas en chimie d'action de ce genre. Il faut donc qu'elle soit si faible qu'il n'y ait pas de produits formés appréciables.

Quoi qu'il en soit, si nous remontons à la cause qui retient accolés les atomes les uns aux autres dans les combinaisons, on conçoit, d'après les propriétés que nous venons de faire connaître, qu'elle soit électrique, puisque ces atomes, par le fait des affinités, étant capables d'acquérir des charges électriques qui subsistent malgré le contact, peuvent rester unis ensemble par suite de l'attraction réciproque des deux électricités.

D'un autre côté, si nous jetons les yeux sur les formations de la terre, nous voyons que le peroxide de manganèse se présente en grandes masses, l'anthracite en dépôts puissans et la plombagine en amas plus ou moins

ımineux. Lorsque toutes ces masses sont en contact : l'eau, il se produit nécessairement des phénomènes blables à ceux que nous avons décrits, lesquels doit donner naissance avec le temps à des effets géologis dont nous ne pouvons encore apprécier ni l'étendue ı conséquence. Il faut en appeler à l'observation pour »ir à quoi s'en tenir à cet égard.

'assons à la formation du carbonate hydraté de cuivre.

[ous avons fait connaître l'année dernière un procédé simple, purement chimique, à l'aide duquel on ne facilement ce composé. Ce procédé consiste à plaun morceau de calcaire grossier dans une dissolution ıdue de nitrate de cuivre. L'excès d'acide réagit sur alcaire, il se dépose dessus des cristaux aciculaires de s-nitrate de cuivre. On plonge ensuite ce morceau s une solution de bicarbonate de soude, laquelle, en gissant sur le sous-sel, donne naissance à un double bonate de soude et de cuivre, que l'on traite ensuite une dissolution de sulfate de cuivre. Cette dissolu- ı décompose le double de carbonate, il en résulte du s-sulfate de cuivre et du carbonate de cuivre qui crisisent l'un et l'autre en petites aiguilles, et du sulfate soude qui reste dissous.

Cette méthode des doubles transformations peut être se en usage en électro-chimie : prenons un tube reırbé en U, rempli dans sa partie inférieure d'argile mide ; mettons dans l'une des branches une solution bicarbonate de soude, dans l'autre une solution de fate de cuivre, et plongeons dans chacune d'elles l'un ı bouts d'une lame de cuivre. Le bicarbonate, en réasant d'une part sur le métal et de l'autre sur le sul-

fate par l'intermédiaire de l'argile humide, détermine un courant qui rend négatif le bout plongeant dans le sulfate. Ce dernier est décomposé, le cuivre se précipite, il y a transport d'oxigène et d'acide sulfurique de l'autre côté, d'où résulte un double carbonate de cuivre et de soude et du sulfate de soude qui reste dissous. Quand la lame est recouverte de cristaux de double carbonate, on enlève la solution de bicarbonate et on la remplace par de l'eau. Dans ce cas, il y a encore production d'effets voltaïques, mais leur intensité est moins forte que précédemment; l'oxigène et l'acide sulfurique arrivent du tube négatif; l'un oxide de nouveau le cuivre, l'autre décompose le double carbonate; il y a formation de sulfate de soude, de carbonate de cuivre qui cristallise, et dépôt cristallisé du même composé qui provient de la décomposition du double carbonate.

On voit sur-le-champ que ce procédé peut être employé dans une foule de cas pour former des composés insolubles.

Sur les Combinaison du Phosphore avec l'Hydrogène;

PAR M. LEVERRIER.

Les combinaisons si remarquables du phosphore avec l'hydrogène ont été soumises à de nombreuses investigations par des chimistes distingués. On ne peut tout-

fois se dissimuler, en étudiant les différentes recherches dont ces corps ont été l'objet, que leur histoire ne soit demeurée obscure en plus d'un point important. Leur analyse même peut-elle être considérée comme complète, lorsqu'on voit dans plusieurs ouvrages célèbres assigner aux mêmes composés des proportions tout-à-fait inverses? L'altération du gaz inflammable n'est-elle pas le plus souvent une véritable énigme?

En présence d'une question si délicate, j'aurais gardé le silence si je n'avais eu qu'à proposer de nouvelles analyses; mais ayant été conduit à considérer le gaz inflammable, comme un composé mixte, je suis parvenu à en séparer une nouvelle combinaison d'hydrogène et de phosphore, qui m'a permis de donner une explication satisfaisante de quelques phénomènes. J'ai cru alors pouvoir faire connaître mon travail. Il ne comprendra que des résultats fort simples et des essais peu compliqués. J'excepte de cette simplicité une série d'expériences par le chlore. Quoiqu'elles ne m'aient point donné de résultat bien satisfaisant, j'ai cru devoir en conserver quelques traces pour épargner une répétition d'essais inutiles, qui n'ont pas toujours été exempts de danger. Je commencerai par examiner l'hydrure de phosphore, dont l'existence nouvelle pourra expliquer les phénomènes bizarres qui entourent les hydrogènes phosphorés.

Hydrure de phosphore.

Dans un ballon en verre mince recueillons du gaz inflammable, en nous servant à cet effet d'eau bouillie : plaçons ensuite ce récipient à une lumière diffuse un peu

intense. Les parois intérieures ne tarderont pas à se recouvrir d'une matière amorphe de couleur jaune serin; cette matière peut être rassemblée, séchée et chauffée au contact de l'air, jusqu'à une température de 140°, sans éprouver de combustion, sans même devenir lumineuse dans l'obscurité. On doit en conclure que le phosphore est là engagé dans une combinaison particulière qui ne peut être qu'un oxide ou un hydrure.

Pour décider entre ces deux hypothèses, on introduit la matière bien sèche dans un tube étroit, dont le fond est effilé, puis on recourbe l'autre extrémité de manière à recueillir le gaz qui pourrait se dégager. L'air est ensuite chassé du tube par un courant d'acide carbonique; opération facile, au moyen de la partie effilée de ce tube: quand l'acide carbonique est introduit, on ferme au chalumeau. Chauffant alors la matière à la lampe à alcool; le phosphore est revivifié, et vient se condenser dans une autre portion du tube: en même temps il se dégage un gaz qu'on reconnaît être de l'hydrogène, après qu'on a séparé l'acide carbonique par la potasse; cet hydrogène serait tout-à-fait exempt de phosphore, si l'on plaçait dans la partie chauffée du tube de la tournure de cuivre bien décapée. Dans tous les cas, on doit conclure de cette expérience que le corps qui y est soumis consiste en une combinaison particulière d'hydrogène et de phosphore.

Préparation. On se procure l'hydrure de phosphore dans un état de pureté parfaite, en rassemblant la petite quantité de cette matière que le gaz inflammable abandonne quand le soumet à l'action de la lumière. Pour préparer ce gaz, j'emploie une bouillie de chaux assez chargée de phosphore, et je n'élève la température du

mélange qu'au plus bas degré auquel la réaction peut avoir lieu. Le gaz est recueilli avec de l'eau bouillie et encore chaude, dans des ballons de verre qu'on abandonne ensuite, le col plongé dans l'eau, à une lumière diffuse un peu intense. Lorsque le dépôt jaune, qui se forme, cesse d'augmenter, et que le gaz a perdu la propriété de s'enflammer au contact de l'air, on recueille la couche qui tapisse l'intérieur des ballons. Dans le cas où l'eau employée aurait retenu un peu d'air, il faudrait laver la matière par décantation, pour la priver d'une petite quantité d'acide qui se serait formée.

Pour procéder alors à la dessication, on commence par se débarrasser de la majeure partie de l'eau en employant encore la décantation ; le reste ne peut être chassé que par évaporation, le filtre rendant impure une matière floconneuse qu'on n'a jamais qu'en petite quantité. Enfin, dans cette évaporation on ne doit pas dépasser la température de 50° ; car, lorsqu'on fait bouillir dans l'eau, pendant long-temps, l'hydrure de phosphore non encore desséché, il finit par se transformer en une poudre pesante qui paraît être de l'oxide de phosphore. Or, un peu de cet oxide rendrait le dosage de l'hydrogène singulièrement fautif, puisque non-seulement il ne donnerait pas d'hydrogène, mais qu'au contraire il absorberait une portion de l'hydrogène fourni par l'hydrure.

Toutes ces précautions rendent la préparation de l'hydrure de phosphore excessivement longue et fastidieuse. Nos efforts pour nous le procurer autrement, dans un état convenable de pureté, ont été inutiles.

Propriétés. Ainsi préparé, l'hydrure de phosphore est solide, floconneux ; mais cependant plus dense que l'eau.

Il est d'un jaune serin, plus beau que si l'on avait soumis sa formation à l'action directe du soleil, quoique dans les deux cas il ait la même composition. Il n'a point de saveur, et n'a qu'une légère odeur de phosphore.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand il n'a point été séché, et qu'on l'expose dans l'eau parfaitement privée d'air à la lumière du soleil, il disparaît peu à peu. L'eau devient acide, et il se dégage de l'hydrogène qu'on peut aisément recueillir. Ce gaz provient non-seulement de l'hydrure décomposé, mais encore de l'eau dont l'oxigène a servi à acidifier le phosphore. Si donc on voulait préparer l'hydrure de phosphore en soumettant le gaz inflammable à la lumière directe du soleil, il faudrait retirer les ballons en temps convenable; car la couche jaune, qui se dépose d'abord rapidement, aurait entièrement disparu après quatre ou cinq jours de soleil.

Au contact de l'air, la température de l'hydrure peut être portée jusqu'à 140° ou 150°, sans qu'il s'enflamme: ce point varie avec son état de division. Dans l'acide carbonique, on peut le chauffer jusqu'à 175°, sans qu'il perde son hydrogène; mais au delà, la séparation des élémens s'effectue.

Le chlore le transforme en acide hydro-chlorique et en chlorure de phosphore. Une goutte d'acide nitrique fort l'enflamme sur-le-champ, et il brûle avec une longue flamme. Il suffit d'élever la température jusqu'à 30° ou 40°, pour que l'acide nitrique faible le dissolve.

Les dissolutions de cuivre, d'argent, etc., le décomposent en donnant lieu à des phosphures plus riches en phosphore que ceux obtenus par les gaz phosphorés.

Analyse. Elle s'exécute facilement, au moyen d'un appareil semblable à celui qu'on emploie pour mesurer l'acide carbonique dans les analyses végétales. Seulement il faut remplacer l'oxide cuivrique par de la tournure de cuivre bien décapée, et commencer l'expérience avec une atmosphère intérieure d'acide carbonique. Une chaleur peu élevée suffit pour dégager tout l'hydrogène à l'état de gaz parfaitement pur, à cause de la présence du cuivre. Les poids successifs du tube font connaître la quantité de matière soumise à l'essai, et le poids du phosphore qu'elle contient : l'augmentation du volume du gaz, due à de l'hydrogène, fait connaître le poids de ce dernier. Or, l'expérience m'a ainsi conduit à une composition moyenne qu'on peut exprimer par les nombres suivans :

Hydrogène........	6,2398
Phosphore.......	195,0006

c'est-à-dire que l'hydrure de phosphore contient un atome d'hydrogène uni à un atome de phosphore. Sa formule atomique est donc *HPh*.

L'exactitude de cette analyse repose sur l'appréciation de l'hydrogène par son volume. Si l'on n'avait pu mettre le gaz à découvert, son poids si minime eût toujours laissé des doutes.

Le phosphore pourrait d'ailleurs être dosé directement en le transformant par l'acide nitrique en acide phosphorique ; c'est un moyen de vérification que je n'ai pas négligé.

Le mode de préparation que j'ai indiqué n'est pas le seul qui donne naissance à de l'hydrure de phosphore.

Ce composé se produit encore dans plusieurs circonstances, et surtout quand on fait passer du chlore dans un excès d'hydrogène phosphoré. Si le chlore est affaibli par un volume égal d'acide carbonique, il précipite une substance jaune, soluble dans l'acide nitrique, parfaitement exempte de chlore, après qu'on l'a lavée, et ne donnant par la chaleur que de l'hydrogène et du phosphore. Mais le corps ainsi produit est si divisé, qu'il est à peine possible de le recueillir. Pour pouvoir le rassembler, il faut employer du chlore plus concentré, et alors la haute chaleur, dégagée par chaque bulle, met à nu du phosphore; et, si les gaz sont humides, de l'oxide de phosphore. Celui-ci, quand on veut faire l'analyse par le cuivre, laisse sur le verre de grandes taches rouges. L'hydrure, desséché sur du papier, ne peut alors supporter une température de 40° à 50° sans s'enflammer.

Composés gazeux.

Le mode d'analyse que j'ai suivi à leur égard est très simple, et il est en même temps susceptible d'une grande exactitude. Il repose entièrement sur la propriété qu'a le cuivre métallique d'absorber leur phosphore, avec le secours de la chaleur, et de laisser le gaz hydrogène parfaitement pur. Cette action ne demande même qu'une température inférieure à celle qu'exige l'oxide cuivrique pour sa réduction par l'hydrogène; on s'en assure aisément en exécutant les deux opérations comparativement dans une même source de chaleur, dont on peut accroître progressivement l'intensité.

Pour procéder avec sûreté à l'analyse d'un gaz phosphoré, que nous supposerons toujours mêlé à de l'hydrogène libre, on prend un tube de verre d'un diamètre de 8 à 10 millimètres, et on l'effile à l'une de ses extrémités. On en remplit alors trois décimètres environ avec de la tournure de cuivre, et on effile l'extrémité qui restait ouverte. Ces deux extrémités effilées sont ensuite oupées, et on arrondit les sections à la lampe, afin n'aucun éclat ne puisse se perdre. Il est convenable amincir ainsi le tube, parce qu'on y adapte plus facilement des bouchons, et qu'on n'est point exposé à per-e des parcelles de cuivre. Soumettant alors le cuivre à ı courant d'hydrogène sec, on chauffe dans toute l'é-ndue du tube, afin de bien décaper et d'enlever la peur d'eau qui se forme. On laisse refroidir et on pèse tube de verre avec le cuivre qu'il contient.

Cela fait, on adapte à l'une des extrémités effilées un be propre à recueillir le gaz. Par l'autre extrémité, introduit une atmosphère d'acide carbonique pur; is on y adapte un appareil propre à amener avec ré-larité un volume connu du gaz qu'on veut analyser. cuivre est alors porté dans toute son étendue à une npérature de 300° environ, et l'on fait passer dessus ydrogène phosphoré. L'action marche avec rapidité, en une heure et demie on peut ainsi traiter complé-nent plus d'un litre de gaz. Quand celui-ci est entiè-nent passé, on chasse par un nouveau courant d'acide bonique pur l'hydrogène qui resterait dans le tube, ssai; puis on laisse refroidir. Pour être certain que décomposition de l'hydrogène phosphoré a été com-lète, on s'arrange de façon que le cuivre ne perde en-

rien de son éclat dans la partie opposée à celle qui amène le gaz : il faut d'ailleurs qu'en brûlant plus tard l'hydrogène recueilli, il ne donne point de trace d'acide phosphorique.

L'hydrogène recueilli est alors débarrassé de l'acide carbonique, au moyen de la potasse, et on mesure le volume restant. Ce volume, corrigé de la température, de la pression barométrique et de la vapeur d'eau, fournit, par sa comparaison avec le volume primitif du gaz, l'accroissement que celui-ci a pris pendant sa décomposition.

Le tube de verre est pesé de nouveau, et de son poids actuel on retranche le poids qu'il avait avant l'essai. La différence représente le phosphore contenu dans le gaz.

Ces données suffiraient pour conclure le rapport du phosphore à l'hydrogène, si l'on admettait que le gaz analysé contient une fois et demie son volume d'hydrogène. Car en doublant l'accroissement de volume obtenu dans l'expérience, on aurait le volume réel de l'hydrogène phosphoré pur, soumis à l'essai, indépendamment de l'hydrogène libre qui y est mélangé. En triplant ce même accroissement, on aurait le volume de l'hydrogène réellement combiné, et l'on comparerait son poids à celui du phosphore.

Mais on peut à l'ordinaire déterminer, au moyen du sulfate de cuivre, la quantité d'hydrogène libre qui est mélangé à l'hydrogène phosphoré, et alors l'analyse donne à la fois et la contraction et le rapport des élémens.

J'expose actuellement les résultats auxquels m'a conduit cette méthode. On voit qu'elle permet d'opérer sur

les volumes de gaz considérables, et d'atténuer par conséquent les erreurs de l'observation autant qu'on le désire.

Gaz spontanément inflammable.

Nous venons de dire qu'on peut apprécier la quantité de gaz pur, employée dans une même expérience, soit en la calculant par l'hypothèse que l'accroissement de volume est égal à la moitié du volume primitif, soit en l'estimant directement, au moyen du sulfate de cuivre. Or, le volume obtenu par ces deux moyens, dans l'analyse du gaz inflammable, n'est pas tout-à-fait le même. Il paraît, terme moyen, varier du premier mode de calcul au second, dans le rapport de 937 à 925. Cette différence qui correspond à une contraction un peu plus grande que celle admise, pourrait être, sans inconvénient, attribuée à une erreur d'observation. On reconnaîtra plus tard qu'elle peut provenir de la composition mixte du gaz.

Le rapport du phosphore à l'hydrogène peut être représenté, d'après une moyenne, entre les mêmes expériences par :

Hydrogène.......	18,7194
Phosphore.......	201,11

ce qui donne trois atomes d'hydrogène, et un peu plus d'un atome de phosphore. D'ailleurs, pour une même quantité d'hydrogène, la quantité de phosphore paraît plus ou moins grande, selon que le gaz est plus ou moins inflammable. Elle peut varier depuis 198 jusqu'à 205 ; mais en restant toujours supérieure à l'atome 196,14 du phosphore.

Si l'on rapproche ces nombres du mode de préparation que j'ai donné pour l'hydrure de phosphore, et de la composition de ce dernier, il ne me semble point possible d'attribuer à une erreur d'expérience l'excès variable de phosphore auquel conduit l'analyse. Il devient au contraire très probable que cet excès est dû à ce que le gaz inflammable n'est point un composé distinct, et qu'il est formé de gaz phosphure tri-hydrique mélangé, à un phosphure plus riche que lui en phosphore. L'expérience suivante confirmera cette prévision.

J'ai pris à une même source deux volumes de gaz inflammable, et je les ai exposés tous deux, *en contact avec un peu d'eau*, à la lumière du soleil. Le premier de ces volumes devait me servir à déterminer la quantité proportionnelle du précipité qui se produisait. Le second était destiné à me fournir la composition du gaz qui reste après que la lumière solaire a exercé toute son action. La présence de l'eau est ici nécessaire, comme nous le prouverons plus tard, pour que le soleil agisse complétement et avec facilité. Après la réaction, on peut priver les gaz de leur humidité, au moyen du chlorure de calcium, ou bien en tenir compte par le calcul, en même temps qu'on opère les autres corrections.

La proportion d'hydrure de phosphore donnée par le gaz inflammable est fort difficile à déterminer; car sa précipitation, n'étant complète que par la réunion de la lumière et de l'eau, et sa décomposition commençant sous cette même influence, il est à peu près impossible de le recueillir en entier : d'ailleurs il est si léger qu'une grande portion traverserait le filtre. Le meilleur moyen est, après avoir employé dans sa préci-

itation de l'eau parfaitement privée d'air, de faire bouillir celle-ci pour chasser l'hydrogène phosphoré qu'elle pouvait tenir en dissolution. On y ajoute alors de l'acide nitrique, qui transforme l'hydrure en acide phosphorique : celui-ci est fixé par de l'oxide de plomb ; et d'après son poids et la composition connue de l'hydrure de phosphore, on évalue le poids de ce dernier. La proportion qui en résulte varie depuis $\frac{1}{20}$ jusqu'à $\frac{1}{40}$ du poids total du gaz, selon que celui-ci est plus ou moins inflammable. Nous adopterons la proportion de $\frac{1}{30}$, qui est comprise entre ces résultats extrêmes.

Avant d'analyser le gaz restant, je me suis assuré que l'action du soleil était complète. Pour cela, j'en ai fait passer dans une éprouvette avec un peu d'eau non aérée, et je l'ai de nouveau exposé au soleil ; il n'y a eu en vingt-quatre heures aucune trace de précipité. Une autre portion soumise au soleil avec de l'eau aérée n'a pas donné, après le même laps de temps, les traces les plus légères d'acide : j'ai donc regardé ce gaz comme pur, et le mode d'analyse exposé m'a fait voir :

1° Qu'il contenait un volume et demi d'hydrogène ;

2° Que l'hydrogène et le phosphore y étaient dans les proportions marquées par les nombres suivans :

Hydrogène.......	18,7194
Phosphore.......	197,01

ce qui représente sensiblement trois atomes d'hydrogène et un atome de phosphore.

Nous admettons donc que le gaz inflammable n'est point un composé pur, mais qu'après l'avoir dépouillé de l'hydrure de phosphore *HPh*, il donne un corps à

proportions bien définies ; c'est le gaz phosphure tri-hydrique, dont la formule est *H³ Ph.*

Nous remarquerons d'ailleurs que vingt-neuf parties de ce gaz tri-hydrique, et une partie d'hydrure, donneraient un mélange dans lequel l'hydrogène et le phosphore seraient à peu près dans les proportions indiquées par l'analyse directe du gaz inflammable.

Gaz provenant de l'acide phosphoreux.

Les résultats sont ici très nets. L'expérience montre qu'un volume de gaz contient un volume et demi d'hydrogène ; et que l'hydrogène et le phosphore peuvent y être représentés par les nombres suivans :

Hydrogène........	18,7194
Phosphore........	196,60

et puisque l'atome de phosphore est 196,14, on peut admettre la composition *H³ Ph.* Le gaz fourni par l'acide phosphoreux ne diffère donc point de celui qui provient de l'action du soleil sur le gaz inflammable.

La composition des phosphores hydrogénés étant ainsi fixée par des nombres qui me semblent concluans, je vais essayer de caractériser nettement les circonstances auxquelles se rapporte l'altération du gaz inflammable. Il me suffira, à cet effet, de rétablir l'action d'un agent sur lequel il ne paraît pas qu'on ait porté une attention suffisante : je veux parler de la lumière. On sait depuis long-temps que les rayons directs du soleil

euvent altérer rapidement le gaz inflammable. Or cette ropriété doit s'étendre à la lumière diffuse avec quelques modifications, et ce fait si simple fera disparaître le l'histoire du gaz inflammable les anomalies qu'elle résente.

Prenons deux ballons en verre mince, et remplissons-les d'eau rigoureusement privée d'air, ce qui exige u'on la fasse bouillir dans les ballons mêmes; faisons passer ensuite du gaz bien inflammable, plongeons rofondément les cols dans le mercure, afin d'éviter oute communication avec l'air, et plaçons aussitôt ces allons dans une obscurité complète : ils pourront rester ans cette situation autant de jours qu'on le voudra, ans donner le plus léger dépôt d'hydrure, sans que le az perde en rien la propriété de s'enflammer spontaément au contact de l'air.

Mais retirons un de ces ballons, et plaçons-le à une umière *diffuse*, même assez faible, tandis que le second estera dans l'obscurité : au bout de deux heures, l'eau u premier sera devenue entièrement jaune. Cette altéation qui commencera par le gaz dissous, s'étendra ensuite aux autres portions, et, selon que la lumière sera orte ou faible, il suffira de quelques heures, ou il faura plusieurs jours pour que le gaz ait perdu entièrenent la propriété de s'enflammer au contact de l'air. Cependant le gaz du ballon qui est resté plongé dans 'obscurité n'aura rien éprouvé dans cet intervalle, et on pourra le conserver ainsi indéfiniment.

Si la lumière diffuse était trop faible, et si le flacon dans lequel on expose le gaz était en verre un peu épais, 'expérience pourrait ne pas réussir. Ainsi, dans un

flacon épais, à la lumière diffuse, et sur l'eau privée d'air, j'ai conservé en hiver du gaz inflammable pendant trois mois; mais au mois de mai, la lumière étant devenue plus intense, ce gaz a fini par s'altérer.

Ces diverses remarques montrent que l'eau privée d'air ne peut, sans le secours de la lumière, altérer le gaz inflammable. L'action de la lumière est à son tour singulièrement favorisée par la présence de l'eau, quoique celle-ci ne paraisse pas tout à fait indispensable à la production du phénomène. On sait depuis long-temps que le gaz inflammable bien sec n'éprouve aucune altération à la lumière diffuse. J'ai d'ailleurs, pendant le mois de juin, conservé plusieurs jours sous une forte lumière directe, dont la durée peut être évaluée à 60 heures, du gaz inflammable *bien sec*, sans qu'il ait subi d'altération. L'intérieur de la cloche se recouvrait cependant d'une légère couche jaune, et plus tard le gaz a fini par ne plus brûler; mais il a toujours continué à répandre des vapeurs blanches au contact de l'air, et le soleil n'a pu le purifier entièrement qu'après l'addition d'une petite quantité d'eau. Si au contraire on introduit l'eau dès le commencement de l'essai, le gaz peut cesser de brûler au bout de deux ou trois heures; il pourra suffire de huit à dix heures pour qu'il ne donne plus de fumée au contact de l'air: l'influence de l'eau n'est donc point douteuse. Sans la lumière elle ne peut rien, mais sans elle la lumière diffuse ne peut rien à son tour, et la lumière directe n'agit qu'avec difficulté et incomplètement.

En répétant ces expériences, on doit prendre garde que la couche jaune qui tapisse l'intérieur du ballon,

: à préserver le gaz de l'action de la lumière ;
ette époque le gaz jouit encore de la propriété
mmer à l'air, et qu'on opère à la lumière dif-
ltération pourra bien ne pas continuer. Pour
à cet inconvénient, qui empêcherait d'opérer
rité dans la préparation de l'hydrure de phos-
l est convenable de ne pas remplir entièrement
ıs de gaz, mais d'y laisser un peu d'eau. En les
lors de temps à autre, l'eau enlève la couche
et une autre se dépose. On évite par là des ex-
dont le moindre inconvénient serait d'intro-
l'oxide de phosphore dans la préparation.
on de l'eau aérée dans l'obscurité mérite aussi
marquée. Comme elle ne peut attaquer que les
successives du gaz qui se dissolvent, elle agit
p plus lentement que la lumière ; peu à peu elle
ıe portion de l'hydrure de phosphore et préci-
tre. Le gaz phosphure tri-hydrique ne paraît pas
dans cette circonstance.
nant actuellement sur nos pas, rapprochons des
s des gaz phosphorés les circonstances qui donnent
ı précipitation de l'hydrure de phosphore, et qui
mêmes que celles dans lesquelles s'altère le gaz
nable. La réunion de ces faits nous portera natu-
ent à penser que, dans ce gaz, l'inflammation
ıée au contact de l'air est due à la présence d'un
ure hydrique particulier, qui, par l'action de la
e, laisse précipiter de l'hydrure de phosphore.
s des expériences dues à M. Gay-Lussac, la lu-
paraît agir dans beaucoup de cas comme une tem-
re de 150° à 155°, et il semble en être à peu près

ainsi dans la question qui nous occupe. L'hydrure de phosphore est d'abord précipité par la chaleur, puis, par une chaleur plus forte, le gaz phosphure tri-hydrique s'altère lui-même.

On peut encore se demander si l'hydrure de phosphore prend naissance par l'action de la lumière, ou bien s'il était préalablement formé et simplement tenu en suspension, et comme dissous par du gaz phosphure tri-hydrique. Cette dernière hypothèse nous semble inadmissible. Il paraîtrait en effet bizarre qu'un corps solide qui se décompose par la chaleur avant sa volatilisation pût être ainsi, à la température ordinaire, tenu en suspension par un gaz : et de plus, il faudrait supposer que ce même corps qui, dans l'état d'isolement, ne s'enflamme qu'à une température élevée, peut, tenu en suspension, s'enflammer à la température ordinaire. Nous croyons, au contraire, pouvoir admettre que l'hydrure de phosphore n'existe point tout formé dans le gaz inflammable, et qu'il ne prend naissance que par l'action de la lumière. Les considérations suivantes nous semblent, à défaut de preuves directes, donner à cette opinion un grand degré de probabilité.

L'analyse indiquant toujours un excès notable de phosphore dans le gaz inflammable, il est impossible de supposer que ce corps soit un composé unique et homogène : il dérogerait aux lois simples des rapports chimiques. La faiblesse du précipité produit par la lumière vient à l'appui de cette assertion. Il faut donc que dans le gaz inflammable le gaz phosphure tri-hydrique soit mélangé avec un phosphure moins hydrogéné que lui. Ce phosphure ne pouvant être le phosphure monohydrique qui

solide, on est conduit à penser que ce doit être le osphure bi-hydrique, dont la formule atomique est Ph. Ce phosphure, qui correspondrait à l'acide hypo-osphoreux, serait gazeux et susceptible de s'enflam-er au contact de l'air. Soumis à l'action de la lumière, se décomposerait en phosphure monohydrique et en osphure tri-hydrique. Ce serait donc un composé s peu stable, comme l'oxide nitrique auquel il cor-spond.

Il ne paraît point facile d'opérer la séparation des gaz hydrique et tri-hydrique qui sont compris dans le z inflammable; car ces deux composés doivent avoir plus grande analogie. On peut cependant se former e idée approchée des quantités respectives de ces gaz i entrent dans le gaz inflammable, en admettant que lui-ci donne $\frac{1}{30}$ de son poids d'hydrure de phosphore. doit contenir $\frac{1}{15}$ environ de son poids de gaz bi-hydri-ie, proportion qui varie toutefois suivant la tempéra-re à laquelle le gaz a été formé.

Parmi les propriétés les plus remarquables des hydro-ènes phosphorés, on doit compter leur union avec les cides, et surtout avec l'acide hydriodique : ce fait, ob-ervé pour la première fois par M. Gay-Lussac, a été lus tard étudié par M. Houton-Labillardière; cet abile chimiste arriva aux conséquences suivantes : qu'un olume de gaz non inflammable sature un volume d'acide ydriodique; qu'un volume de gaz inflammable sature deux volumes d'acide hydriodique.

La première de ces combinaisons $HI + H^3 Ph$ à vo-

lumes égaux, est entièrement semblable aux sels d'ammoniaque. Quant à la seconde, elle paraît au premier abord tout à fait contraire à la faible différence que nous avons admise entre le gaz inflammable et le gaz provenant de l'acide phosphoreux. Mais ne serait-il point possible que, puisqu'il existe aussi une combinaison d'un volume d'ammoniaque avec deux volumes d'acide hydriodique, une circonstance en apparence négligeable, eût fait obtenir dans le second cas un sel avec excès d'acide? Nous ne pouvons répondre à cette question; mais nous donnerons une analyse que nous avons faite à la température de 12°, et qui nous a fourni des volumes d'acide hydriodique et de gaz inflammable aussi peu différens que la composition mixte de ce dernier peut le permettre.

Nous avons opéré chaque fois sur environ deux grammes de matière. En mesurant directement le volume de l'hydrogène phosphoré, et en déduisant celui de l'acide hydriodique du poids correspondant en iodure d'argent, nous avons trouvé pour composition :

Hydrogène phosphoré..	279,62 vol.
Acide hydriodique.....	284,00

L'acide hydriodique doit être en léger excès, à cause de la présence du phosphure bi-hydrique, qui paraît aussi susceptible de se combiner à cet acide. Au reste, on voit qu'on peut toujours admettre la même formule $HI + H^3 Ph$, et cette analyse se joint aux précédentes pour montrer qu'il n'y a pas lieu de distinguer les com-

binaisons données par le gaz inflammable de celles qu'on obtient au moyen du gaz provenant de l'acide phosphoreux : ces deux gaz se comportent tous deux comme l'ammoniaque.

Cette remarque suffisant à mon but actuel, j'abandonne ces composés qui pourront prendre un nouveau degré d'intérêt, si l'on parvient à mettre à découvert les mêmes faits pour les hydrogènes arséniqués.

Avant d'analyser les gaz phosphorés par le cuivre seul, j'avais tenté de le faire en les décomposant complétement par un excès de chlore. Ce ne fut qu'après un grand nombre d'essais que je parvins à conduire l'expérience sans danger, d'après une marche qu'il est inutile de rapporter puisque le cuivre la remplace avec avantage. Je dirai seulement, comme confirmation, qu'ayant opéré sur des volumes d'un litre environ, je suis arrivé à des résultats approchés de ceux que m'a fournis l'analyse par le cuivre. Je n'avais cependant osé en tirer aucune conclusion jusqu'à ce que l'examen de l'hydrure de phosphore m'ayant forcé d'exécuter la séparation de l'hydrogène par le cuivre, j'eus reconnu que cette méthode pouvait aisément s'étendre aux gaz, et donner leur composition avec toute la précision désirable. On pourrait encore l'appliquer avec avantage à l'analyse des hydrogènes arséniqués.

En résumé, nous admettons que l'hydrogène est susceptible de former, avec le phosphore, les combinaisons suivantes :

1° Un hydrure solide, dont la composition atomique est $\bar{H}\ Ph$.

2° Un gaz altérable à la lumière, spontanément inflammable au contact de l'air, et qui n'a pu encore être isolé. Sa formule atomique est $\bar{H}^2\ Ph$.

3° Un gaz inaltérable à la lumière, non inflammable au contact de l'air, et dont la formule atomique est $\bar{H}^3\ Ph$.

4° Enfin, d'après M. Henri Rose, le phosphite plombique cristallisé, donne par la chaleur un gaz pentahydrique, dont la formule est $\bar{H}^5\ Ph$.

Les combinaisons du phosphore avec l'oxigène, le chlore et l'hydrogène, fournissent donc trois séries relatives dans lesquelles il ne manque que deux sous-chlorures qui paraissent aussi exister. Si l'on rapproche la série des composés hydrogénés de la série d'oxidation du nitrogène, on forme un tableau

$\underline{\dot{N}}$	$\underline{\ddot{N}}$	$\underline{\dddot{N}}$	$\underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}}$
$\bar{H}^2\ Ph^2$	$H^4\ Ph^2$	$\bar{H}^6\ Ph^2$	$H^{10}\ Ph^2$

qui fournit une série complète de composés hydrogénés correspondant aux degrés d'oxidation de l'azote. Nous avons mentionné ce rapprochement, parce que la série d'oxidation du phosphore n'a point jusqu'ici conduit aussi complétement à cette conséquence.

Sur une Modification isomérique de l'Acide mucique ;

PAR M. MALAGUTI,

Chimiste attaché au laboratoire de recherches de la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

Quand on verse dans l'eau bouillante de l'acide mucique, tant qu'il s'en dissout, qu'on évapore la dissolution à siccité, qu'on traite le résidu par l'alcool, et qu'on abandonne celui-ci à une évaporation spontanée, on obtient une croûte cristalline dont la surface est parsemée de cristaux assez grands et assez prononcés pour qu'on ait pu reconnaître facilement des lames rectangulaires bien déterminées.

Ces cristaux ont une saveur acide bien plus que l'acide mucique, se dissolvent assez facilement dans l'eau bouillante, et moins facilement dans l'eau froide. Cent parties d'eau bouillante en dissolvent 5,8 parties, et cent d'eau à la température ordinaire en dissolvent 1,359 ; tandis que la même quantité d'eau bouillante ne dissout que 1,5 environ d'acide mucique.

On sait que l'acide mucique est insoluble dans l'alcool. Ainsi on peut supposer que ce qu'on obtient par l'alcool n'est pas de l'acide mucique, d'autant plus que sa solubilité dans l'eau n'est plus la même que celle de l'acide mucique. Cependant l'analyse et la capacité de

saturation donnent les mêmes résultats que pour l'acide mucique.

L'acide que j'ai analysé avait été desséché à l'air; échauffé jusqu'à + 100° centigrades, il n'avait pas perdu sensiblement de son poids.

Premier exemple. 0gr,973 acide cristallisé brûlé avec le peroxide de cuivre ont donné 1gr,212 acide carbonique, 0gr,428 eau.

Deuxième exemple. 0gr,688 du même acide ont donné 0gr,866 acide carbonique, 0gr,300 eau.

La moyenne de ces deux analyses donne :

Carbone........	34,62
Hydrogène......	4,86
Oxigène........	60,52
	100,00

La composition calculée de l'acide mucique est :

Carbone........	34,72
Hydrogène......	4,72
Oxigène........	60,56
	100,00

Les deux compositions sont parfaitement identiques. Il en est de même pour la capacité de saturation.

Premier exemple. 1gr,210 de sel à base d'argent ont laissé après la calcination 0,590 argent métallique.

Deuxième exemple. 0gr,913 même sel ont laissé après la calcination 0,445 argent métallique.

L'oxigène proportionnel à l'argent métallique est la huitième partie de l'oxigène contenu dans l'acide ; de sorte qu'en calculant l'analyse de l'acide d'après la capacité de saturation, on a pour le nouvel acide la formule suivante, qui est la même que celle de l'acide mucique ordinaire,

$$C^6 H^{10} O^8.$$

En général, les réactions de cet acide, que j'appellerai acide *paramucique*, sont les mêmes, à cette différence près, que sous le même volume sa dissolution, contenant moins d'acide mucique que de l'autre acide, les réactions de celui-ci sont plus promptes et plus prononcées que celles du premier.

La seule exception à cette analogie de réaction des deux acides est la suivante :.

Si on verse une dissolution d'acide mucique ordinaire sur une dissolution de protonitrate de mercure, il y a immédiatement un précipité blanc, très abondant et très léger, de sorte que la liqueur surnageante reste trouble pendant quelque temps. Si on fait l'expérience avec une dissolution d'acide paramucique, toutes choses égales d'ailleurs, on n'a pas le précipité immédiatement, mais peu à peu il s'en forme un grenu, pesant, qui laisse la liqueur surnageante très claire et très limpide. Il en est de même avec le nitrate d'argent. Une petite quantité de dissolution d'acide mucique précipite le nitrate d'argent en blanc, très abondamment et très rapidement, et le précipité a l'aspect muqueux. Au contraire, en versant même une grande quantité de dissolution saturée de l'autre acide, on obtient lentement

qui, regardées au microscope, présentent la forme de lames rectangulaires. L'autre dissolution, même par le refroidissement, ne laisse rien précipiter qu'après long-temps. A la rigueur cela ne prouverait pas que le paramucate d'ammoniaque fût moins soluble que le mucate, car comme il se trouve sous le même volume d'eau plus de paramucate que de mucate à cause de la plus grande solubilité de l'acide paramucique, on conçoit que le premier sel doit se précipiter, tout en ayant la même solubilité que l'autre sel.

Mais ce qui m'a prouvé la presque insolubilité du paramucate d'ammoniaque, c'est qu'une certaine quantité de ce sel bouillie long-temps dans l'eau distillée, n'a perdu qu'extrêmement peu de son poids, et l'eau décelait à peine la présence du sel par les réactifs, tandis que le mucate d'ammoniaque, sans être beaucoup soluble, l'est cependant d'un manière bien plus sensible.

L'acide paramucique soumis à la distillation sèche donne un acide pyrogéné qui ne diffère aucunement de l'acide pyromucique ordinaire. J'en ai fait l'analyse par l'oxide de cuivre, et pour $0^{gr},417$ d'acide pyrogéné sublimé j'ai obtenu 0,816 acide carbonique et 0,146 eau, d'où :

Carboue........	54,10
Hydrogène......	3,88
Oxigène........	42,02
	100,00

nombres donnent la formule de l'acide pyromucique tallisé :

$$C^{10} H^{8} O^{4} + H^{2} O.$$

l paraît donc que l'acide mucique, par la simple ébul-on et évaporation, subit une modification moléculaire . lui donne de nouvelles propriétés. Je pense que sa ubilité dans l'alcool, où il peut cristalliser d'une nière particulière, sa plus grande solubilité dans ıu, solubilité qui se conserve même dans les sels, et elques différences dans ses réactions comparées à les de l'acide mucique, peuvent suffire pour faire ısidérer cet acide comme isomérique avec l'acide ıcique, et le faire nommer acide *paramucique*.

Berzélius avait déjà remarqué qu'en évaporant rapi-nent une dissolution d'acide mucique il se forme une ıtière molle rougeâtre très acide, soluble dans l'alcool, qui n'est ni acide mucique ni acide malique. Je crois e l'acide que je viens d'obtenir n'est pas le même que rzélius a observé ; car, dans le résidu de l'évaporation, i, d'ailleurs, n'a pas été rapide, je n'ai pas aperçu de ıtière ni molle ni rougeâtre.

Rapport sur un Mémoire de M. Juncker, i nieur au Corps royal des Mines, concer les Machines à colonne d'eau de la mii Huelgoat, concession de Poullaouen (F tère);

Commissaires, MM. Navier, Poncelet; Arago rapport

« La mine de Huelgoat, partie de la concessi Poullaouen, renferme des sources excessivement dantes. Leur eau est vitriolique; le gîte du mine trouve disposé de manière à rendre les opérations d sement très compliquées. Heureusement le pays e lonné en tous sens par des vallons où coulent des seaux qui, à l'aide de canaux de dérivation, o être conduits jusqu'au coteau dans lequel s'enfoi filon métallique. Il a donc été possible de créer point de grandes chutes d'eau et même d'en augn beaucoup la hauteur utile, par le percement de lo galeries d'écoulement, partant du centre des tr et débouchant dans la vallée voisine. Comme de r la force motrice qu'on s'est procurée ainsi, varie a saisons. Sa valeur moyenne est, par minute, de 23 r cubes d'eau tombant de 66 mètres, ce qui équi environ 1520 mètres tombant d'un mètre.

« Cette puissance motrice, dans l'ancien systèm puisement de Huelgoat, mettait en jeu des hydrauliques échelonées les unes au dessus des

sur le flanc de la montagne où la mine est située; les roues, à leur tour, transmettaient le mouvement à trois *machines à tirans*. Ces machines, malgré leur belle exécution, ne donnaient que les vingt centièmes de la force motrice, et leur entretien annuel ne coûtait pas moins de 40000 francs. Ajoutons qu'en 1816, après une dépense de plus de 120000 francs, les trois machines réunies ne suffisaient plus à l'épuisement des sources. Les eaux envahissaient graduellement les travaux, et l'on pouvait calculer l'époque où ce bel établisement serait inévitablement abandonné.

« M. Juncker, auteur du mémoire dont nous rendons compte à l'Académie, fortifié de l'approbation de M. Baillet, inspecteur général des mines, n'hésita pas à proposer à la compagnie de Poullaouen de renoncer entièrement aux impuissans moyens mécaniques dont elle faisait usage, et de les remplacer par des machines à colonne d'eau. Après quelques hésitations des actionnaires, la proposition fut agréée, et M. Juncker se rendit en Bavière pour y voir fonctionner des machines de cette espèce, construites sous la direction de M. Reichenbach, et qui, malgré le peu que l'on savait alors de leur importance, semblaient mériter l'examen scrupuleux d'un homme de l'art.

« M. Reichenbach, que l'Académie a compté parmi ses correspondans, est principalement connu en France par les beaux instrumens d'astronomie et d'optique sortis du célèbre atelier de Benedicbauern; les grandes et ingénieuses machines dont la Bavière et l'Autriche lui sont redevables, ne témoignent pas moins de la haute portée de ses conceptions industrielles, et de la fécondité

de son esprit inventif. M. Juncker, après avoir payé un juste et touchant tribut de reconnaissance à la mémoire de cet excellent homme, décrit succinctement les magnifiques établissemens de Saltzbourg.

« La Bavière, en 1825, produisait annuellement 750000 quintaux de sel. Une partie provenait de sources : elle était extraite par voie d'évaporation à l'aide des moyens connus ; l'autre, tirée d'abord d'une mine située dans la vallée de *Berchtesgaden*, était transportée à *Reichenhall*, où elle subissait une purification par dissolution. Mais le transport de ce sel gemme, quoique plus avantageux que ne l'aurait été celui du combustible dans la vallée étroite et peu boisée de Berchtesgaden, était cependant fort coûteux. D'après les idées de Reichenbach, ce système fut entièrement abandonné : c'est à l'état liquide, dans des tuyaux de conduite, et après avoir été convenablement élevé à l'aide de deux puissantes machines à colonne d'eau, que le sel est maintenant expédié par-delà les montagnes Abruptes, dernières ramifications des Alpes tyroliennes, qui séparent Berchtesgaden de Reichenhall. Ainsi le bois, qui ne peut être rendu liquide, ne va plus aujourd'hui chercher le sel ; c'est, au contraire, le sel qui marche de lui-même à la rencontre du bois.

« Nous regrettons que les bornes de ce rapport ne nous permettent pas de faire connaître en détail cette gigantesque entreprise. Nous dirons, toutefois, pour en donner une idée, que, dans son trajet, l'eau salée est soulevée à quatorze reprises différentes au moyen d'un pareil nombre de pompes foulantes mues par neuf machines à colonne d'eau et par cinq roues à

ugets ; que l'une de ces premières machines, celle de a localité nommée Illsang, marche sous l'action d'une hute d'eau de plus de 100 mètres, et refoule l'eau salée l'un seul jet, à une hauteur verticale de 356 mètres ; ue la conduite parcourue par la dissolution saline, ntre la source et le point où l'évaporation s'opère, offre un développement de tuyaux d'une longueur de 109000 mètres ou de 27 lieues de poste ; enfin que le résultat utile, comparé à la dépense de force, atteint, sur divers points, la fraction de 72 centièmes. Quand il rapproche ce nombre du résultat qu'obtenaient, avec les anciennes machines à colonne d'eau, les ingénieurs Hoëll et Winterschmidt, le mécanicien étonné se demande naturellement quelles ont été, parmi les diverses innovations dues à Reichenbach, celles qui ont le plus contribué à une pareille amélioration. Suivant M. Juncker, il faudrait les ranger dans l'ordre suivant :

« L'adoption d'un régulateur à piston tellement construit, que les colonnes d'eau se meuvent, s'arrêtent sans chocs appréciables ;

« L'idée d'emprunter à la colonne d'eau motrice la force nécessaire pour faire agir le régulateur avec une précision presque mathématique ;

« L'emploi d'orifices d'admission et d'émission fort grands, de telle sorte que la veine fluide n'éprouve plus ni contractions ni vitesses excessives ;

« La disposition qui permet de faire agir directement la puissance sur la résistance, sans aucun intermédiaire de balanciers, leviers coudés, etc.

« La substitution, quelle que soit la hauteur de la colonne de refoulement, d'une pompe unique à la multi-

tude de pompes placées à divers étages dont on se servait jadis.

« L'examen minutieux de tant d'ingénieuses conceptions devait, de plus en plus, confirmer M. Juncker dans sa première pensée que les machines à colonne d'eau pourraient seules sauver les mines d'Huelgoat de la submersion complète dont elles étaient menacées; aussi se décida-t-il à prendre irrévocablement pour guide les travaux de Reichenbach. On aurait grand tort, toutefois, d'imaginer que le rôle de copiste, que s'attribue si modestement M. Juncker, fut exempt d'immenses difficultés ; il fallait, en effet, que la machine projetée eût une puissance prodigieuse, une puissance double au moins de celle que possède la machine déja citée d'Illsang. En Bavière, tout se trouve établi, maintenu, étayé au grand jour, dans un espace indéfini, sur un terrain solide : à Huelgoat, au contraire, la machine, la pompe, les tuyaux, devaient être placés ou plutôt suspendus dans un puits resserré, et le long duquel se rencontraient fréquemment des couches *ébouleuses*. Dans les établissemens bavarois, l'appareil moteur est immédiatement au dessus de la pompe foulante des eaux salées : en Bretagne, ces deux parties de l'appareil ne pouvant être que fort éloignées verticalement, il fallait pourvoir à l'équilibration de tiges très longues, très rigides et, dès lors, très pesantes, destinées à les réunir.

Ces dissemblances sur lesquelles nous n'insisterons pas davantage, suffiront à tous ceux qui se sont occupés de mécanique appliquée, pour qu'ils entrevoient combien de graves difficultés l'ingénieur de Huelgoat devait s'attendre à rencontrer sur sa route.

Afin de ne pas abuser des momens de l'Académie,
allons maintenant parcourir avec rapidité les
tions traitées dans les divers chapitres du mémoire
le a soumis à notre examen. Puisque le secours des
es nous manque, on nous permettra, toutefois,
ire avant d'entrer en matière, et cela avec l'espé-
e d'être compris de ceux même qui n'ont jamais vu
machine à colonne d'eau, que la forme et les mou-
ens d'une semblable machine ressemblent complé-
nt à ceux de la machine à vapeur ordinaire : ici
le ressort de la vapeur d'eau qui détermine les os-
tions du piston, là ces mêmes oscillations sont en-
trées par l'action, tantôt possible et tantôt suppri-
, d'une longue colonne liquide dont la pression,
uée en atmosphères, s'obtient en divisant sa hauteur
icale par $10^m,4$ (32 pieds).

Avant de faire exécuter ses appareils, M. Juncker
t à discuter les avantages respectifs des machines à
nne d'eau à simple et à double effet : il trouva qu'à
lgoat les premières devaient obtenir la préférence.
jaugeage des eaux d'infiltration lui apprit qu'il au-
chaque jour à extraire d'une profondeur de 230
tres plus de 5000 mètres cubes d'eau. La force mo-
e dont il pouvait disposer dans le même temps ré-
tait de plus de 30000 mètres cubes de liquide tom-
t de 61 mètres de hauteur; mais la masse des eaux
filtration est susceptible d'augmentation; à Huelgoat
a même toute raison de craindre une prochaine ir-
tion de liquide; d'ailleurs une machine, quelle qu'en
la construction, doit se déranger tôt ou tard; il fal-
donc songer à en avoir deux, mais non solidaires.

« Partant de ces données générales, M. Juncker calcule le diamètre des pistons principaux, après avoir déterminé les limites pratiques de vitesse qu'on ne saurait dépasser dans ce genre de machines sans des inconvéniens graves. Ces diamètres, il les fixe à plus d'un *mètre*. Désormais c'est de la machine construite, de la machine en place, que M. Juncker nous entretiendra.

« Le premier objet dont il donne la description, est le régulateur hydraulique qui se trouve placé à côté du corps de pompe principal. Ce merveilleux appareil anéantit peu à peu, mais vers la fin de la course seulement, toute la vitesse dont le piston moteur est animé; il dispose ensuite ce dernier à reprendre sa marche par degrés insensibles. Ce sont les plus subtiles prescriptions de la mécanique rationnelle mises en pratique. Aussi à Huelgoat, disent avec l'auteur tous ceux qui ont visité l'établissement, il est impossible d'apercevoir sur aucun point la moindre manifestation matérielle de force vive, de chocs, de contre-coups ou de vibrations. Les mouvemens s'y effectuent avec un moelleux et un silence qu'aucune autre machine ne présente au même degré.

« Des parties organiques, M. Juncker passe à plusieurs dispositions qui, pour être secondaires, n'en méritaient pas moins une mention spéciale et détaillée, mais vos commissaires ne sauraient s'y arrêter sans dépasser les limites du rapport dont vous les avez chargés. Ils ne peuvent cependant se dispenser de dire quelques mots d'une partie fort essentielle de la machine d'Huelgoat que M. Juncker appelle le *balancier hydraulique*.

« La puissance des machines jumelles proprement
es placées près de l'entrée de la galerie d'écoulement
transmet aux pompes établies au fond de la mine par
ux systèmes de tirans verticaux. Des considérations
angères aux principes de l'art ont forcé l'ingénieur à
nstruire l'un de ces attirails en bois. L'autre est en
' et ne pèse pas moins de 16000 kilogr. (environs 300
intaux, anciennes mesures). A chaque mouvement
scendant de la machine, cette masse de 16000 kilo-
ammes descend elle-même verticalement d'une lon-
eur égale à l'amplitude de l'excursion du piston. Si
n n'y avait pourvu à l'aide d'une équilibration conve-
ble, pendant l'oscillation opposée de ce même piston,
aurait donc eu, et cela en pure perte, à soulever la
aîne. Son énorme poids se serait ainsi ajouté à celui de
quantité d'eau que le refoulement amène sans cesse
ns le tuyau de la pompe d'épuisement.

« Après avoir posé le problème, M. Juncker se livre
ns son mémoire à un examen minutieux des avan-
ges et des inconvéniens de divers modes d'équilibration
optés par les mécaniciens. Quant à vos commissaires,
leur suffira de dire que celui dont M. Juncker a fait
age est inhérent à la machine; qu'il agit sans aucun
termédiaire de corps solides et avec une continuité inal-
rable, tantôt pour seconder la puissance, tantôt pour
ettre un frein à la libre descente du piston et des
aînes, qu'il offre une sécurité absolue; nous ajouterons
fin, qu'il se fonde sur le principe même des machines
colonne d'eau et sur l'idée bien simple de placer tout
appareil en contre-bas de la galerie d'écoulement. De
tte manière, la colonne de chute étant allongée, la

force motrice se trouve avoir reçu l'accroissement nécessaire pour soulever l'attirail.

« Les pompes foulantes sont une invention si ancienne, si répandue; tant d'habiles mécaniciens ont eu intérêt à les perfectionner, que nous ne pouvions guère espérer de rencontrer quelque chose de neuf dans le chapitre où M. Juncker a décrit celles de ses pompes qui, dans la machine d'Huelgoat, ramènent à la surface les eaux d'infiltration de la mine. Eh bien! nous avons été agréablement trompés, car l'auteur a trouvé le secret d'introduire diverses améliorations dans cette partie de son appareil. Aussi chacun y remarque-t-il maintenant le même moelleux, la même absence d'ébranlement et de bruit que dans la machine motrice, aussi le produit théorique de la pompe, calculé d'après l'amplitude des oscillations du piston et d'après son diamètre, ne surpasse-t-il que *d'un trentième* le produit effectif tandis que dans certaines machines analogues, construites sur de bons systèmes, et bien exécutées en apparence, le mécompte s'est élevé fréquemment *à un quart*.

« Le système adopté par M. Juncker imposait la nécessité *de suspendre* l'appareil moteur lui-même *dans le vide* d'un puits de 230 mètres de profondeur. De là, des difficultés d'établissement que cet ingénieur a surmontées par des moyens auxquels les constructeurs les plus expérimentés ne refuseront certainement pas la plus entière approbation. Le pont en fer jeté sur le puits, et qui supporte toute la machine, offre une si parfaite solidité, que la main n'y peut découvrir le moindre fré-

missement, même à l'instant où les pistons commencent à recevoir l'impulsion de l'eau motrice.

« Un ingénieur prévoyant ne pouvait manquer de porter son attention sur la possibilité de quelque rupture dans un mécanisme composé de tant de lourdes pièces, et sur les accidens qui en seraient la conséquence inévitable. Qu'on se figure, par exemple, le piston principal de la machine détaché de la résistance à la suite de la rupture du tirant supérieur! Soumis alors à tout l'effort du moteur, il monterait dans le corps de pompe avec une vitesse accélérée, et parvenu au terme de sa course, il ne saurait manquer de produire d'énormes dégâts. D'un autre côté, l'attirail abandonné à lui-même tomberait de tout son poids En se rappelant que ce poids, pour l'attirail en fer, est de 16000 kilogrammes (plus de 300 quintaux ordinaires), tout le monde comprendra quels ravages s'opéreraient le long des parois du puits, dans les tuyaux ascendans et au fond de la mine. D'ingénieuses dispositions ont été adoptées par M. Juncker pour parer entièrement à la double catastrophe que nous venons de faire entrevoir.

« Plusieurs usines concoururent dans le temps à la construction de la machine d'Huelgoat. M. Wilson de Charenton, fit exécuter sur les dessins de M. Juncker la machine proprement dite. M. Émile Martin de Fourchambault, fabriqua le long système de tirans dont nous avons si souvent parlé; d'autres fournirent les tuyaux. Ces tuyaux, essayés à la presse hydraulique sous une pression supérieure il est vrai à celle qu'ils devaient supporter, se trouvèrent tellement poreux, que l'eau jaillissait de leur surface dans toutes sortes de directions, en

filets plus ou moins capillaires. Pour remédier à cet inconvénient, M. Juncker s'avisa d'un moyen qui déjà, nous le croyons du moins, avait été employé par d'autres ingénieurs. Les tuyaux défectueux furent remplis d'huile de lin siccative, puis soumis à l'action de la presse hydraulique alimentée elle-même avec de l'huile de lin ordinaire. Aucun suintement gras ne se fit remarquer extérieurement, et, toutefois, l'opération avait obstrué les pores, puisque ces mêmes tuyaux, essayés quelque temps après avec l'eau, se montrèrent imperméables, et que depuis qu'ils sont en place, pas une goutte de liquide ne s'est échappée sous des pressions de 15 à 20 atmosphères.

« A la suite de l'opération dont nous venons de rendre compte, la fonte grise des tuyaux se trouva couverte à l'intérieur d'un enduit ou vernis fortement adhérent, qui la défend contre l'oxidation et même contre l'action des eaux acides de la mine d'Huelgoat. Ne serait-ce pas là, dit M. Juncker, un moyen simple d'empêcher la précipitation si fâcheuse de tubercules ferrugineux qui s'opère dans les tuyaux de conduite des fontaines de Grenoble.

« Disons, en terminant, que tant d'études, tant d'ingénieuses combinaisons, tant de travaux, tant d'expériences, n'ont pas été en pure perte. La machine d'Huelgoat a réalisé toutes les prévisions de la science. Depuis trois années et demie, elle fonctionne nuit et jour à l'entière satisfaction des propriétaires. La régularité, la douceur, le moelleux de ses mouvemens, l'absence complète de bruit, ont été un juste sujet d'admiration pour les ingénieurs de divers pays qui l'ont

examinée. Il est vraiment regrettable qu'une machine si belle, si puissante, si habilement exécutée, et qui fait tant d'honneur à notre industrie, soit reléguée à l'une des extrémités de la France, dans un canton rarement visité. Elle n'aurait pas manqué, sans cela, d'exciter le zèle des propriétaires de mine, et les machines à colonne d'eau remplaceraient déjà, sur beaucoup de points, des moyens d'épuisement qui sont à la fois un objet de pitié pour le mécanicien qui les étudie, et une cause de ruine pour le capitaliste qui les emploie. Puisse la publicité que reçoit aujourd'hui le succès de M. Juncker hâter un résultat que nous appelons de tous nos vœux, et qui contribuera certainement beaucoup au développement de la richesse nationale.

« Le mémoire, disons mieux, l'*ouvrage* dont nous venons de rendre compte à l'Académie, est accompagné de planches magnifiques à grand point où les ingénieurs trouveront tout ce qui leur importe de savoir sur la forme et l'ajustement des diverses parties de la machine d'Huelgoat. Nous devons ajouter qu'il est rédigé avec méthode, avec clarté, avec précision, et, ce qui ne gâte jamais rien, avec une rare élégance. L'auteur, à chaque page, rend justice pleine et entière à tous ceux qui par leur conseils directs ou par leurs travaux antérieurs lui ont été utiles. On voit que sa modestie est de bon aloi, que sa reconnaissance est sincère : comme tant d'autres, il ne se borne pas à faire strictement ce qu'il faut pour échapper aux réclamations. Ce bel ouvrage sera désormais le manuel obligé de tous ceux qui voudront exécuter de puissantes machines à colonne d'eau ; mais, on nous permettra de le dire , il doit avoir un autre genre d'utilité,

après l'avoir lu, chacun pourra, par un nouveau nom propre, détromper ceux qui, bien à tort, se persuadent qu'aujourd'hui Paris absorbe tous les hommes d'élite. Le travail de l'ingénieur de Huelgoat, quelque peu disposé qu'on soit à une pareille concession, prouvera combien les connaissances théoriques puisées dans nos écoles éclairent utilement le praticien; combien de tâtonnemens, de mécomptes, de dispendieuses bévues elles lui épargnent; enfin l'habileté consommée dont M. Juncker a fait preuve dans la conception et le placement de sa superbe machine apprendra aux capitalistes, si d'autres exemples éclatans ne les ont déjà détrompés, que des ingénieurs français ne manqueront pas à leurs projets, quelques gigantesques qu'ils puissent être.

« Vos commissaires se seraient empressés de solliciter l'insertion du mémoire de M. Juncker dans le *Recueil des Savans étrangers*, s'ils n'avaient appris que l'Administration des Ponts et Chaussées et des Mines doit le publier très prochainement. Nous nous bornerons donc à proposer à l'Académie de vouloir bien accorder son approbation à ce beau travail, mais en regrettant que les usages n'autorisent pas la demande d'un témoignage de satisfaction plus éclatant! »

L'Académie approuve les conclusions de ce rapport. Elle décide, en outre, qu'il sera imprimé en entier, dans le *Compte rendu* de cette séance.

Sur le Benzoyle et la Préparation de la Benzimide; Analyse de l'Essence d'Amandes amères;

PAR M. AUG. LAURENT.

Action de la potasse sur le benzoyle.

Dans un Mémoire précédent, j'ai fait voir que le benzoyle, chauffé avec de la potasse, subissait une décomposition, et qu'on obtenait un sel qui, traité par l'acide sulfurique, laissait dégager, à chaud, une huile susceptible de cristalliser par le refroidissement. j'ai ajouté que cette matière cristallisée, se dissolvait dans l'acide sulfurique concentré, en prenant une belle couleur rose carminée. Depuis, j'ai remarqué que si, sur une goutte d'essence d'amandes amères, on versait un grand excès d'acide sulfurique concentré, on obtenait aussi une couleur rose parfaitement semblable à la précédente. J'ai alors pensé que le benzoyle, traité par la potasse, décomposait l'eau pour régénérer l'essence d'amandes amères, et que par conséquent il devait se former du benzoate de potasse, comme le fait voir l'équation suivante :

$$(Bz = \underbrace{C^{28}\, H^{10}\, O^{2}}_{\text{benzoyle.}})$$

$$2Bz + H^{2}\, O + O\, K = \underbrace{(Bz\, O + O\, K)}_{\text{benzoate de potasse.}} + \underbrace{H^{2}\, Bz.}_{\text{essence.}}$$

Comme il me restait encore un peu de benzoyle, je me

suis empressé d'essayer cette transformation. Je l'ai introduit dans un petit ballon, j'y ai versé une dissolution alcoolique de potasse, et j'y ai adapté un tube destiné à recueillir les gaz. A la température de 40° à 50°, la dissolution est devenue bleu-rougeâtre, puis incolore; il ne s'est dégagé aucun gaz. J'ai arrêté l'opération au bout d'une demi heure, mais sans avoir dépassé la température de 60° à 70° : J'ai dissous dans un peu d'eau le sel en paillettes qui s'était formé, et je l'ai décomposé par l'acide hydrochlorique; il s'est précipité une matière blanche cristallisée en aiguilles : je l'ai filtrée, exprimée, puis traitée par un peu d'eau bouillante; les cristaux se sont dissous, et il est resté une huile A qui a cristallisé en se refroidissant. La dissolution aqueuse a laissé déposer au bout de quelques instans de l'acide benzoïque; comme cet acide prenait une très belle couleur rose par l'acide sulfurique, je l'ai fait dissoudre et cristalliser cinq fois de suite sans pouvoir lui faire perdre cette propriété. Ce n'est que par la sublimation que j'ai pu le débarrasser de la matière huileuse à laquelle il la devait. L'huile A qui ne s'était pas dissoute, et qui ensuite avait cristallisé, a été traitée de nouveau par l'eau bouillante, elle s'y est dissoute complétement. La dissolution s'est troublée par le refroidissement, comme si une huile s'en séparait; peu à peu elle s'est éclaircie en donnant une matière cristalline ne ressemblant pas tout-à-fait à l'acide benzoïque, mais qui paraissait être un mélange de cet acide et d'une matière particulière, qui lui donne la propriété d'être coloré en rose par l'acide sulfurique. Puisque cette matière est soluble dans l'eau bouillante et cristallise, ce n'est donc ni de la ben-

ïne, ni de l'essence. Mais puisqu'il ne se dégage pas hydrogène quand on traite le benzoyle par la potasse, qu'il se forme de l'acide benzoïque, je ne vois que eux hypothèses à faire pour se rendre compte de la formation de cet acide.

Premièrement. Le benzoyle est analogue à l'iode ou a cyanogène ; traité par la potasse, il donne comme eux aissance à un oxacide, l'acide benzoïque, et à un hyracide qui serait cette matière qui devient rose par l'acide sulfurique. Elle est, en effet, très soluble dans les lcalis; mais il faudrait admettre un hydracide isomère vec l'essence et la benzoïne, et on aurait :

$$Bz + H^2 O + 2 O K = \underbrace{(Bz\, O + O K)}_{\text{benzoate.}} + \underbrace{(H^2 Bz + O K)}_{\text{hydrobenzoate.}}$$

On pourrait éviter l'isomerie en admettant $H^2 Bz^2$ pour formule de l'acide hydrobenzoïque, et on aurait :

$$Bz + 2 O K + H^2 O = (Bz\, O + O K) + (H^2 Bz^2 + O K).$$

Deuxièmement. Un atome de benzoyle en décomposerait un autre atome pour former l'acide benzoïque, et on aurait :

$$2\, C^{28} H^{10} O^2 + 2 O K = (C^{28} H^{10} O^3 + O K) + (C^{28} H^{10} O + O K).$$

$C^{28} H^{10} O$ serait de l'essence d'amandes moins deux atomes d'eau ; c'est ce corps qui deviendrait rose avec l'acide sulfurique. On concevrait alors comment cet acide colore aussi l'essence d'amandes en rose, en lui enlevant $H^2 O$.

Préparation de la benzimide.

M. Ed. Laugier m'ayant invité à suivre la préparation de l'essence d'amandes amères, dans un nouvel appareil très ingénieux qu'il vient de monter, je n'ai pas tardé à voir que la benzimide n'était pas une matière fortuite, mais qu'elle accompagnait toujours l'essence. On sait qu'en faisant passer de la vapeur d'eau sur de la pâte d'amandes, on obtient dans le récipient de l'essence et de l'eau qui en renferme une assez grande quantité. On s'est servi d'une eau qui avait déjà passé plusieurs fois à la distillation. Pendant presque toute l'opération, on a obtenu de l'huile parfaitement incolore et non jaune, comme l'indiquent tous les ouvrages de chimie; vers la fin, l'huile s'est un peu colorée en jaune; elle a été recueillie à part. L'eau qui l'accompagnait s'est troublée par le refroidissement; il s'est déposé une matière solide qui, recueillie sur un filtre, avait l'aspect gras et nacré; par l'acide sulfurique de Nordhausen, elle a pris une couleur bleu-indigo très intense; l'acide exposé à l'air est devenu vert, puis jaune; c'était donc de la benzimide. L'huile jaune qui avait été recueillie à la fin de la distillation, a laissé déposer au bout de plusieurs jours une matière cristalline qui n'était encore que de la benzimide. Pour la purifier on l'a filtrée, exprimée, puis on l'a fait dissoudre dans l'éther et on l'a fait cristalliser.

Ayant soumis à la distillation de l'essence provenant de deux fabricans différens, l'une et l'autre ont commencé à bouillir vers 160°; il s'est dégagé un mélange d'eau, d'acide hydrocyanique et d'essence. Le point

tion s'est rapidement élevé à 180°, où il est resté
naire pendant la plus grande partie de l'opération.
ucilli à part l'huile qui distillait à cette tempéra-
ers la fin le point d'ébullition s'est de nouveau
pidement jusqu'à 200° ; j'ai arrêté la distillation.
sté dans la cornue une huile épaisse brune, qui,
par l'alcool froid s'est dissoute en laissant un ré-
benzimide.

Analyse de l'essence d'amandes amères.

:himistes ne sont point d'accord sur la composi-
cette essence. Les uns la regardent comme un
e d'acide hydrocyanique et d'essence ; les autres
une combinaison de la formule suivante .

$$(C^{28} H^{10} O^2 + H^2) + (C\,Az^{1/2} H^{1/2})$$

mis à l'analyse l'huile dont le point d'ébullition
sté constant à 180°, et j'ai obtenu sur

d'acide carboniq. renfermant		carbone	0,31715
d'eau	»	hydrog.	0,02164
		oxigène	0,06121
			0,40000

	Calculé.	Trouvé.
C^{28}	79,57	79,29
H^{12}........	5,56	5,41
O^2.........	14,87	15,30
	100,00	100,00

it l'analyse, faite avec l'appareil de M. Liebig, il
pas dégagé une seule bulle d'azote. On peut donc
l'hydrure de benzoyle par la seule distillation de
se.

Action de l'Acide nitrique sur la Paranaphtaline (Paranaphtalèse);

PAR M. AUGUSTE LAURENT.

Nous avons fait connaître, M. Dumas et moi, un nouvel hydrogène carboné, auquel nous avons donné le nom de paranaphtaline. Depuis, quelques chimistes allemands ont mis en doute son existence, en prétendant que ce n'était qu'un mélange de naphtaline et d'huile, comme si la naphtaline fusible à 79° pouvait, en se mêlant avec une huile, donner un corps fusible à 180°. Au reste, comme on n'a fait aucune expérience pour le prouver, l'objection tomberait d'elle-même, si l'action que l'acide nitrique exerce sur la paranaphtaline ne venait éloigner toute tentative de rapprochement entre elle et la naphtaline.

Je fis un premier essai avec quelques décigrammes de paranaphtaline impure que je traitai par l'acide nitrique bouillant; j'obtins une masse cristalline accompagnée d'une matière résineuse brune. Ayant inutilement cherché des dissolvans capables de séparer ces deux corps, j'essayai de les purifier par sublimation; j'obtins en effet des aiguilles fines entrelacées dans la partie supérieure du ballon dans lequel je faisais cette opération. Après m'être assuré que ces aiguilles sublimées étaient identiques avec la matière cristalline obtenue directement par l'acide nitrique, je mis 8 à 10 gr. de paranaphtaline dans un ballon, et je la fis bouillir

vec de l'acide nitrique concentré ; elle se tuméfia d'a-
bord en prenant une couleur brune ; par une ébullition
prolongée cette couleur disparut. Ayant laissé refroidir
l'appareil, l'acide nitrique laissa déposer des aiguilles que
e mis à part. J'évaporai ensuite à siccité l'acide et la
matière cristalline qui le surnageait, afin de pouvoir la
ublimer ensuite ; mais tout à coup la masse entière
e décomposa en répandant une fumée grise, épaisse et
rès pesante, qui se déposa en partie sur la paillasse du
fourneau. Comme il ne me restait plus de paranaphta-
ine, je recueillis cette fumée déposée, je la mis dans
ne capsule avec la masse charbonneuse qui était restée
ans le ballon, je recouvris la capsule de porcelaine
vec une autre capsule en verre, et je chauffai lente-
ment. Il se sublima des aiguilles excessivement fines,
ègères, entrelacées comme des pelotes de coton, mais
qui retombaient sans cesse dans la capsule inférieure ; je
us obligé de sublimer le tout à plusieurs reprises diffé-
entes, et je parvins à en retirer environ 1 gramme.

Ce nouveau corps, que je nomme paranaphtalèse, est
colore, inodore, insipide, fusible, volatil en petite
uantité sans décomposition. Chauffé sur une feuille de
atine, il brûle avec une flamme fuligineuse sans lais-
r de résidu. Il est neutre, insoluble dans l'eau et dans
lcool. L'éther bouillant en dissout à peine. Chauffé
ec de l'acide hydrochlorique, ou avec de la potasse,
a avec de la chaux caustique, il n'est pas altéré.
huile de naphte bouillante en dissout très peu. L'acide
ulfurique concentré et chaud est son meilleur dissol-
ant ; l'eau le précipite de cette dissolution. L'acide ni-
rique bouillant en dissout un peu.

La paranaphtalèse soumise à l'analyse m'a donn

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone	80,6	81,0	82,1
Hydrogène....	3,6	3,6	3,5
Oxigène......	15,8	15,4	14,4
	100,0	100,0	100,0

Le résultat calculé l'a été d'après la formule

$$C^{60}\ H^{16}\ O^{4} = 4 \text{ vol.}$$

Comme les résultats que j'ai obtenus s'accorde ensemble, je pense que la différence qui existe eux et le résultat calculé provient de l'impuret matière que j'ai employée.

Cette composition est assez remarquable parce vient parfaitement confirmer la théorie des substi découverte par M. Dumas, et la théorie des ra dérivés dont j'ai déjà donné un léger aperçu.

Un volume de paranaphtalise renferme $C^{15} H^{6}$ analogie avec les autres hydogènes carbonés prend 4 volumes, ou $C^{60}\ H^{24}$, on aura la paran lèse en enlevant 4 équivalens d'hydrogène ou mes, et en les remplaçant par 4 équivalens d'o ou 4 atomes.

$$C^{60}\ H^{24} + O^{8} = C^{60}\ H^{16}\ O^{4} + H^{8}\ O^{4},$$

ou pour 1 volume $C^{15}\ H^{4}\ O$.

La paranaphtalèse est donc encore un nouveau dérivé renfermant autant d'équivalens que le fondamental qui lui a donné naissance.

omparant les résultats de l'action du chlore, du de l'oxigène et de l'acide nitrique sur les divers nes carbonés, on arrive à la conclusion suivante, première partie appartient à M. Dumas.

outes les fois que le chlore, le brôme, l'acide ou l'oxigène exercent une action déshydrogé- ur un hydrogène carboné, chaque équivalent gène enlevé est remplacé par 1 équivalent de de brôme ou d'oxigène.

se forme en même temps de l'acide hydrochlo- hydrobrômique, nitreux ou de l'eau, qui, tan- gagent, tantôt restent combinés avec le nouveau formé.

oici divers exemples :

e.

$Br^4 \quad = C^{40} H^{14} Br^2 + H^2 Br^2$ qui se dégage,

$Br^8 \quad = C^{40} H^{12} Br^4 + H^4 Br^4$ id.

$Cl^4 \quad = (C^{40} H^{14} Cl^2 + H^2 Cl^2)$,

$Cl^8 \quad = (C^{40} H^{12} Cl^4 + H^4 Cl^4)$,

$A^2 O^5 \quad = (C^{40} H^{14} O + Az^2 O^3) + H^2 O$ id.

$2 A^2 O^5 \quad = (C^{40} H^{12} O^2 + 2 Az^2 O^3) + 2 H^2 O$ id.

htaline.

$4 A^2 O^5 \quad = C^{60} H^{16} O^4 + 4(A^2 O^3 + H^2 O)$ id.

ine.

$Cl^{12} \quad = (C^{24} H^6 Cl^6 + H^6 Cl^6)$,

$Az^2 O^5 \quad = (C^{24} H^{10} O + A^2 O^3) + H^2 O$ id.

rène.

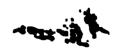
$Cl^4 \quad = (C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2)$,

de benz.

$)^2 + H^2) + O^2 = (C^{28} H^{10} O^3 + H^2 O)$.

$)^2 + H^2) + Cl^4 = (C^{28} H^{10} O^2 + Cl^2) \quad + H^2 Cl^2$ id.

JOURS.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	minim.	maxim.		
1	744,85	+13,4		744,74	+16,0		745,10	+16,6		755,18	+12,8		+16,6	+10,0	Très nuageux.	S. O. fort.
2	742,50	+12,0		741,40	+16,3		740,42	+17,2		743,42	+11,0		+17,5	+11,0	Couvert,	S. fort.
3	740,98	+11,8		741,07	+12,5		740,94	+11,8		741,54	+ 9,8		+13,6	+ 9,8	Pluie continuelle.	S. O. faib.
4	744,57	+11,5		745,04	+14,8		744,74	+15,2		747,96	+10,2		+16,0	+ 8,5	Nuageux	S. O.
5	752,88	+ 9,0		753,23	+15,0		752,80	+16,3		754,68	+11,8		+16,5	+ 7,2	Couvert par intervalle.	S. S. O. faib.
6	755,94	+10,9		755,50	+15,6		754,84	+17,6		755,77	+13,8		+18,4	+ 7,0	Beau, vapeurs au sud.	S. S. E. faible.
7	756,04	+10,9		755,87	+17,3		755,68	+18,9		756,19	+13,9		+18,7	+ 9,0	Légers nuages.	O. faib.
8	751,88	+12,6		751,24	+12,5		750,15	+13,1		749,05	+12,7		+13,2	+11,3	Pluie.	E.
9	746,96	+14,0		747,74	+13,4		745,87	+15,3		740,92	+13,0		+15,9	+12,6	Pluie.	O. S. O.
10	750,16	+12,8		751,54	+12,4		733,52	+10,8		738,43	+ 7,6		+13,2	+12,5	Nuageux.	N. O. assez f.
11	740,46	+ 8,4		741,55	+ 7,6		742,15	+ 9,5		746,10	+ 7,5		+10,0	+ 4,9	Très-nuageux.	O. N. O.
12	753,44	+ 8,6		754,55	+ 9,6		755,61	+ 9,5		757,53	+ 9,5		+10,0	+ 7,4	Couvert.	N. O.
13	758,64	+12,6		759,20	+12,7		759,21	+14,7		760,95	+13,4		+15,0	+ 8,8	Pluie fine.	O. N. O.
14	763,53	+13,6		763,98	+14,1		764,14	+14,6		765,25	+13,0		+14,9	+12,3	Bruine.	O. N. O.
15	765,84	+12,2		765,41	+12,9		764,99	+12,6		765,80	+10,1		+13,0	+12,0	Couvert.	N. N. O.
16	766,68	+ 7,8		765,97	+11,0		765,35	+11,2		764,58	+12,1		+11,4	+ 4,8	Beau.	E. N. E. calm.
17	763,12	+ 5,6		762,56	+10,2		761,99	+10,3		762,39	+ 7,9		+11,3	+ 2,3	Brouill., nuag. à l'hor.	N. O. calme.
18	764,41	+ 4,8		764,44	+ 8,0		763,87	+ 9,0		764,20	+ 5,4		+ 9,5	+ 2,0	Beau.	N. N. O. calm.
19	761,59	+ 4,9		760,17	+ 7,2		758,94	+ 7,6		757,71	+ 6,7		+ 7,9	+ 0,5	Quelques éclaircies.	N. N. E.
20	754,41	+ 5,8		755,68	+ 7,2		752,99	+ 7,9		753,32	+ 7,4		+ 8,1	+ 5,2	Pluie très fine.	O. calme.
21	753,22	+ 7,4		753,49	+ 9,2		753,26	+ 9,6		753,16	+ 6,2		+10,7	+ 4,4	Couvert.	O. calme.
22	749,66	+ 6,5		748,67	+ 9,4		747,71	+10,4		747,24	+ 8,1		+10,9	+ 3,4	Couv., br. ép. à l'hor.	S. O. calme.
23	750,92	+ 9,3		752,35	+11,8		753,16	+11,8		754,46	+ 7,0		+13,2	+ 7,2	Nuageux.	O. N. O.
24	753,65	+10,2		753,87	+11,4		753,93	+12,0		754,92	+10,8		+12,2	+ 5,4	Couvert.	S. S. O.
25	754,41	+13,8		753,84	+15,2		751,96	+14,6		748,65	+13,2		+15,2	+11,3	Quelques éclaircies.	S. O. faib.
26	755,32	+ 9,6		746,94	+10,6		747,22	+11,5		748,31	+ 8,4		+12,0	+ 9,1	Couvert.	S. O. faib.
27	753,25	+ 7,4		752,84	+ 8,2		752,37	+ 9,4		753,76	+ 5,6		+10,1	+ 4,8	Couvert	S. O. fort.
28	757,69	+ 5,8		758,05	+10,4		758,12	+10,5		759,48	+ 5,7		+11,3	+ 2,7	Quelques nuages.	N. O. calme.
29	760,50	+ 6,6		760,17	+ 8,4		758,98	+ 9,4		760,61	+ 8,7		+ 9,6	+ 4,0	Pluie abondante.	S. faib.
30	762,44	+ 9,9		762,00	+11,6		761,07	+11,5		759,74	+10,5		+11,6	+ 8,3	Couvert, brouill. hum.	S. calme.
31	756,05	+ 8,5		755,90	+11,8		755,41	+15,5		755,45	+10,9		+12,5	+ 7,5	Couvert, brouill. hum.	S. S. E. calm.
1	742,63	+11,9		742,74	+14,6		742,41	+15,3		743,31	+11,7		+16,0	+ 9,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	759,21	+ 8,4		759,15	+10,0		758,91	+10,7		759,78	+ 9,3		+11,1	+ 6,0	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 6,398
3	754,28	+ 8,6		754,53	+10,7		753,94	+11,2		754,15	+ 8,6		+11,8	+ 6,2	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 5,602
	752,11	+ 9,6		752,18	+11,7		751,82	+12,4		752,33	+ 9,8		+12,9	+ 7,3	Moyennes du mois + 10,1.	



Nouvelle Instruction sur la Chlorométrie (1).

PAR M. GAY-LUSSAC.

La nécessité a fait accueillir avec empressement le procédé que j'avais publié dans ces annales, vol. 26, p. 162, pour déterminer le titre du chlore et de ses composés décolorans. Ce procédé, fondé sur l'emploi de l'indigo, donne des résultats précis et comparables, lorsqu'il est exécuté convenablement; mais, ainsi que j'en avais prévenu moi-même, l'indigo présente le grave inconvénient de s'altérer avec le temps; et les essais ne deviennent pas seulement incertains, leur incertitude même peut servir de prétexte et d'excuse à la fraude. Convaincu des avantages qu'aurait un procédé plus fidèle pour les transactions commerciales et pour les arts, je me suis livré à de nouvelles recherches. Je crois être parvenu au but; et c'est avec la confiance de plus de trois années d'expérience que je me détermine à faire connaître le nouveau chloromètre que je propose de substituer à celui qui est en usage aujourd'hui. Je donnerai ensuite le moyen de déterminer le titre des oxides de

(1) Cette instruction, avec le chloromètre et la liqueur d'épreuve, se trouve chez M. Collardeau, rue du Faubourg-Saint-Martin, n° 56, à Paris, et au bureau de Garantie, rue Guénégaud, n° 10, où l'on pourra aussi se procurer de la liqueur sans les instrumens.

manganèse, sous le rapport de la quantité de chlore qu'ils peuvent produire.

Le nouveau procédé chlorométrique repose sur l'emploi de l'une des trois substances suivantes : l'acide arsénieux, le cyano-ferrure de potassium, ou le nitrate de protoxide de mercure. Ces trois substances peuvent être employées avec un avantage presque égal ; les appareils sont les mêmes, les manipulations à peu près semblables. Néanmoins, le procédé avec l'acide arsénieux sera sans doute préféré aux deux autres par la netteté de ses indications : ce motif seul me détermine à le décrire le premier.

J'ai conservé au nouveau chloromètre la même base, la même graduation qu'à l'ancien ; c'est-à-dire, que j'ai pris pour unité de force décolorante du chlore, la force décolorante d'un volume de chlore sec, à la température de zéro, sous la pression de $0^m,760$, dissous dans un égal volume d'eau. Cette unité est divisée en 100 parties égales ou degrés. J'aurais désiré adopter une autre graduation qui, au lieu de volumes, eût indiqué des poids ; mais elle se serait trop écartée de celle qui est reçue ; crainte de résistance, j'ai respecté l'usage établi.

Supposons qu'on ait préparé une dissolution de chlore contenant son volume de chlore, et une dissolution arsénieuse telle que, sous le même volume, les deux dissolutions se détruisent réciproquement d'une manière complète. Pour plus de clarté, distinguons-les par les noms de *dissolution normale de chlore* et *dissolution normale arsénieuse* ; et disons dès à présent comment nous mesurons la force ou le titre d'un chlorure, de celui de chaux, par exemple.

Nous fixerons à 10 grammes le poids du chlorure de haux soumis à l'essai, et nous le dissoudrons dans l'eau, le manière que le volume total de la dissolution soit égal un litre, dépôt compris.

Si l'on prend un volume constant de cette dissolution, 10 centimètres cubes, par exemple, divisés en 100 parties égales, et qu'on y verse peu à peu la dissolution arsénieuse, mesurée en mêmes parties, jusqu'à ce que le chlore soit détruit, la force du chlorure sera proportionnelle au nombre de parties de la dissolution arsénieuse que le chlorure aura exigées. Le chlorure a-t-il détruit 100 parties de dissolution arsénieuse? le chlorure sera u titre normal de 100° : s'il a détruit seulement 80 parties de dissolution arsénieuse, il sera au titre de 80°, etc.

Cette manière d'opérer est assurément très simple, uisque le titre du chlorure est donné immédiatement ar le volume de la dissolution normale arsénieuse qui été détruit; mais elle est peu exacte. En effet, en ersant la dissolution arsénieuse qui est très acide dans chlorure de chaux, celui-ci devient bientôt très acide ui-même; du chlore se dégage en abondance, et l'essai st rendu très inexact.

Si l'on verse, au contraire, la dissolution de chlorure e chaux dans la dissolution arsénieuse, cet inconvénient a pas lieu, le chlore trouvant toujours de l'acide arsénieux sur lequel il agit, à quelque degré de dilution u'ils soient l'un et l'autre; mais alors le titre du chlorure n'est pas donné immédiatement; car il est en raison inverse du nombre de parties qu'il aura fallu en employer pour détruire la mesure de dissolution arsénieuse. il a fallu 50 parties de chlorure, le titre sera 100 ×

$\frac{100}{50}$ = 200° ; s'il en a fallu 200, le titre sera 100 × $\frac{100}{200}$ = 50°, etc. Néanmoins cet inconvénient n'est pas très grave, puisqu'il se réduit à consulter une table dans laquelle on trouve le titre correspondant à chaque volume de chlorure employé pour détruire la mesure constante de dissolution arsénieuse. Voici cette table :

CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.
10°	1000	44°	227	78°	128	112°	89,3
11	909	45	222	79	127	113	88,5
12	833	46	217	80	125	114	87,7
13	769	47	213	81	123	115	86,9
14	714	48	208	82	122	116	86,1
15	667	49	204	83	120	117	85,5
16	625	50	200	84	119	118	84,7
17	588	51	196	85	118	119	84,0
18	555	52	192	86	116	120	83,3
19	526	53	189	87	115	121	82,6
20	500	54	185	88	114	122	82,0
21	476	55	182	89	112	123	81,3
22	454	56	179	90	111	124	80,6
23	435	57	175	91	110	125	80,0
24	417	58	172	92	109	126	79,4
25	400	59	169	93	107	127	78,7
26	385	60	167	94	106	128	78,1
27	370	61	164	95	105	129	77,5
28	357	62	161	96	104	130	76,9
29	345	63	159	97	103	131	76,3
30	333	64	156	98	102	132	75,7
31	323	65	154	99	101	133	75,2
32	312	66	151	100	100	134	74,6
33	303	67	149	101	99	135	74,1
34	294	68	147	102	98	136	73,5
35	286	69	145	103	97,1	137	73,0
36	278	70	143	104	96,1	138	72,5
37	271	71	141	105	95,2	139	71,9
38	63	72	139	106	94,3	140	71,4
39	256	73	137	107	93,4	141	70,9
40	250	74	135	108	92,6	142	70,4
41	244	75	133	109	91,7	143	69,9
42	238	76	131	110	90 9	144	69,4
43	233	77	130	111	90,1	145	69,0

[redacted]

	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.	CHLORURE employé.	TITRE correspondant.
5°	68,5	173°	57,8	199°	50,3	225°	44,4
7	68,0	174	57,5	200	50,0	226	44,2
3	67,6	175	57,1	201	49,7	227	44,0
)	67,1	176	56,8	202	49,5	228	43,8
)	66,7	177	56,5	203	49,3	229	43,6
1	66,2	178	56,2	204	49,0	230	43,5
2	65,8	179	55,9	205	48,8	231	43,3
3	65,4	180	55,5	206	48,5	232	43,1
4	64,9	181	55,3	207	48,3	233	42,9
)	64,5	182	54,9	208	48,1	234	42,7
5	64,1	183	54,6	209	47,8	235	42,5
7	63,7	184	54,3	210	47,6	236	42,4
3	63,3	185	54,1	211	47,4	237	42,2
9	62,9	186	53,8	212	47,1	238	42,0
0	62,5	187	53,5	213	46,9	239	41,8
1	62,1	188	53,2	214	46,7	240	41,7
2	61,7	189	52,9	215	46,5	241	41,5
3	61,4	190	52,6	216	46,3	242	41,3
4	61,0	191	52,4	217	46,1	243	41,1
5	60,6	192	52,1	218	45,9	244	41,0
6	60,2	193	51,8	219	45,7	245	40,8
7	59,9	194	51,5	220	45,5	246	40,6
8	59,5	195	51,3	221	45,2	247	40,5
9	59,1	196	51,0	222	45,0	248	40,3
0	58,8	197	50,8	223	44,8	249	40,2
1	58,5	198	50,5	224	44,6	250	40,0
2	58,1						

lous n'avons pas étendu la table au-delà du titre 40°, ce que ce titre ne se rencontre pas ordinairement dans ommerce. Dans le cas où on aurait à apprécier la e de chlorures très faibles, il vaudrait mieux prendre mesure de dissolution arsénieuse 10 fois, 5 fois, 2 plus petite. On opérerait comme d'ordinaire, mais itre trouvé serait divisé par 10, par 5 ou par 2.

C'est à ce procédé que nous donnerons la préférence ır déterminer le titre d'un chlorure; néanmoins, nous

apprendrons à rendre praticable le procédé inverse, qui consiste à verser la dissolution arsénieuse dans la dissolution de chlorure, et avec lequel on a immédiatement sans calcul le titre du chlorure.

Préparation d'un liquide normal contenant son volume de chlore à zéro de température, et 0m,760 de pression.

La préparation de ce liquide doit d'abord nous occuper; car il sert à titrer la dissolution normale d'acide arsénieux, et celle de cyanoferrure de potassium et de nitrate de protoxide de mercure. Le procédé qui paraît le plus direct consiste à faire absorber un volume donné de chlore gazeux par un égal volume d'eau alcalisée avec de la chaux, de la soude ou de la potasse. Nous allons d'abord le décrire; après nous en indiquerons un autre qui n'offre pas moins d'exactitude.

On prend un flacon A, pl. II, bouché à l'émeri, d'environ un quart de litre de capacité. On le remplit de chlore sec, ayant soin d'en noter exactement la température et la pression pour ramener par le calcul le volume du chlore à 0° et 0m,760. On ferme le flacon avec son bouchon, et, le prenant par le goulot, on le plonge renversé dans un vase profond B, rempli d'un léger lait de chaux, ou d'une faible dissolution de potasse ou de soude. On retire alors tant soit peu le bouchon pour permettre à la dissolution alcaline de pénétrer dans le flacon, et on le remet aussitôt. Après quelques secousses données au flacon sans le sortir du bain, il s'y fait un vide par l'absorption du chlore; on retire de nouveau le

ouchon d'une petite quantité pour laisser entrer une ouvelle portion de dissolution alcaline; on referme le acon, on agite et on renouvelle la même série d'opéations jusqu'à ce que l'absorption du chlore soit complète.

Il est à remarquer que le mélange du chlore avec air n'altère pas le titre de sa dissolution, puisqu'il 'entrera toujours dans le flacon qu'un volume de liuide précisément égal à celui du chlore.

La dissolution de chlore, ainsi obtenue, serait au titre oulu de 100° si le thermomètre était à zéro et le baroiètre à $0^m,760$; mais si cette condition n'est pas remlie, si le premier instrument indique la température t t le second la pression p, le titre réel sera alors égal à
$00° \times \frac{p}{0^m,760} \times \frac{267}{267+t}$. Soient $p = 0^m,750$ et $= 16°$, ce titre deviendra $100° \times \frac{0^m,750}{0^m,760} \times \frac{267}{283}$ $= 94°,2$.

Conséquemment si, avec cette dissolution de chlore a titre de 94°,2, on voulait préparer une dissolution rsénieuse au titre de 100°, celle-ci devrait être telle, u'il n'en fallût qu'un volume exprimé par 94°,2 pour étruire un volume de la dissolution de chlore exprimé ar 100.

Au lieu de dessécher le chlore, on peut l'employer turé d'humidité. Dans ce cas, en appelant f la force astique de la vapeur aqueuse, correspondante à la temérature t, le titre de la dissolution de chlore sera égal à

$$00° \times \frac{p-f}{0^m,760} \times \frac{267}{267+t}.$$

L'autre procédé dont il nous reste à parler p
parer la dissolution normale de chlore, consiste
dre une quantité d'oxide de manganèse telle, que
par l'acide muriatique, elle donne un litre de cl
à 0° et 0m,760. Cette quantité, si l'oxide était abs
pur, serait de 3gr,980; mais, comme on n'en
pas qui le soit, on y suppléera parfaitement en
nant la quantité d'oxigène que renfermera l'
manganèse au dessus de la protoxidation; car
lume donné d'oxigène au dessus de ce terme co
exactement un volume double de chlore.

Pour obtenir l'oxigène que peut fournir l'
manganèse, on le chauffe avec l'acide sulfuri
concentré; l'oxigène se dégage tout près du de
bullition de l'acide, et on n'a qu'à le recueilli
mesurer. Il reste à la vérité un peu de peroxide
ganèse en dissolution; mais la quantité s'en
moins de un centième. et peut d'ailleurs être
très exactement. Voici la manière d'opérer :

On prend une petite cornue C d'environ 100 g
d'eau de capacité; on y met 3 grammes de per
manganèse, et 25 centimètres cubes (46 gramm
ron) d'acide sulfurique *très concentré.* A la co
adapté un tube D, d'un très étroit diamètre, dont
mité se relève et doit rester au dessus du niveau
lorsque l'opération est terminée. E est une clo
duée pour recueillir le gaz oxigène, laquelle plo
une autre cloche ou cuve F. L'eau du bain est
pour absorber l'acide carbonique qui pourrait êtr
par l'oxide de manganèse.

Avant de commencer l'expérience, on laisse la

nie de son tube, prendre la température du lieu, que i note, ainsi que la pression barométrique ; puis on age l'extrémité du tube D sous la cloche graduée, et commence à chauffer. L'acide sulfurique est porté à douce ébullition ; les vapeurs qui s'élèvent se consent dans la première partie du col qui est incliné i C et retombent dans la cornue. Le reste du col ne hauffe point, et le bouchon de liége n'est nullement ommagé. D'ailleurs, pour en prévenir la carbonisa-, on enfonce le tube un peu avant dans le col de la nue ; mais cette précaution n'est pas nécessaire en luisant l'opération avec ménagement. La fin de l'expience s'annonce par la cessation du dégagement du gaz, ussi par la couleur verdâtre et par un peu de transence que prend le sulfate de manganèse dans la cor-. Lorsque l'expérience est terminée, on enlève le rneau pour obtenir un plus prompt refroidissement; ramène au même niveau le bain et le liquide de la he, et on dégage le tube. Il ne reste plus alors qu'à surer le gaz contenu dans la cloche, et à faire les rections convenables d'humidité, de température et pression. S'il devait s'écouler beaucoup de temps re le commencement et la fin de l'expérience, la ssion et la température à ces deux époques pourent être assez sensiblement différentes, pour qu'il int nécessaire de connaître la capacité de la cornue ; is cela ne présente aucune difficulté. L'opération ternée, on n'aurait qu'à mesurer la quantité d'eau nésaire pour achever de remplir la cornue jusqu'au ichon ; cette quantité donnera le volume d'air sur uel doit porter la correction ; celui du tube doit y être

compris ; mais on le suppose assez petit pour être négligé.

Nous avons dit qu'il restait un peu de peroxide de manganèse en dissolution ; et en effet, le résidu dans la cornue, dissous dans l'eau, lui communique une teinte rose très sensible. Pour déterminer cette quantité de peroxide de manganèse, ou plutôt le volume d'oxigène en excès qu'il contient, par rapport au protoxide, on ajoute une dissolution arsénieuse titrée, pouvant détruire exactement un volume de chlore égal au sien, ou son demi volume d'oxigène. Dans l'expérience qui nous occupe 3 grammes de peroxide de manganèse ont donné 341,5 centimètres cubes d'oxigène sec à 0° et à $0^m,760$, et il fallu 6,4 centim. cub. de dissolution normale arsénieuse pour décolorer la dissolution rose de sulfate de manganèse Ces 6,4 centimètres cubes représentent un égal volume de chlore, ou la moitié de ce volume, 3,2 centim. cub d'oxigène. Par conséquent, nos 3 grammes de peroxide de manganèse ont donné en tout 341,5 centim. cubes plus 3,2 centim. cubes = 344,7 d'oxigène.

Maintenant, pour savoir combien il faut de ce manganèse pour donner 500 c. c. ou un demi-litre d'oxigène soit un litre de chlore, on dira :

$$344.7 : 3 \text{ oxide} :: 500 : x 4 = {}^{gr},352,$$

c'est-à-dire, qu'en prenant $4^{gr},352$ de cet oxide de manganèse et les traitant par l'acide muriatique, on obtiendra exactement un litre de chlore. Si le peroxide de manganèse eût été pur, il eût fallu n'en prendre que $3^{gr},980$; la différence donne le poids des corps étrangers en eau, fer, etc.

Préparation de la dissolution normale d'acide arsénieux. — C'est avec l'acide muriatique, étendu de son

demi-volume d'eau, que l'on fait cette dissolution. L'acide arsénieux doit être en poudre fine, et l'acide muriatique exempt d'acide sulfureux; car ce dernier acide, se transformant avec le temps en acide sulfurique, altérerait le titre de la dissolution arsénieuse. On sature l'acide muriatique d'acide arsénieux à la température de l'ébullition, et, après le refroidissement, il ne s'agit plus que de titrer la dissolution; c'est-à-dire, de l'amener à détruire un volume égal au sien de la dissolution normale de chlore. Il est indispensable que la dissolution arsénieuse soit faite avec un acide, et même qu'elle en conserve un excès après son mélange avec la dissolution de chlorure dont on veut déterminer le titre; car autrement la réaction entre l'acide arsénieux et le chlorure resterait incomplète. Cette réaction est alors instantanée; l'acide arsénieux paraît même attaqué de préférence à l'indigo. Si, en effet, on colore légèrement en bleu avec la dissolution sulfurique d'indigo la liqueur arsénieuse, et qu'on y verse peu à peu le chlorure, la couleur bleue persistera très long-temps, et ne sera successivement détruite que là où tombe le chlorure, par l'excès de chlore qui reste après la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique.

Cette persistance de la couleur de l'indigo, au milieu de la dissolution arsénieuse, fournit un moyen aussi simple que sûr de reconnaître les progrès de l'opération, et le moment précis où elle arrive à son terme; car aussitôt que l'acide arsénieux est entièrement détruit, la couleur bleue s'évanouit instantanément par le plus léger excès de chlorure, et le liquide devient transparent et limpide comme l'eau.

Il s'agit maintenant, après ces courtes observations, de titrer la dissolution arsénieuse ; mais, avant de nous en occuper, il est indispensable de décrire les instrumens et les manipulations qui doivent nous permettre d'arriver à ce but. C'est, à proprement parler, la description du nouveau chloromètre qu'il s'agit de donner.

G, bocal destiné au mélange de la dissolution arsénieuse et de celle du chlorure. Il doit être à fond plat et avoir environ 7 centimètres de diamètre sur 12 de hauteur.

H, pipette contenant jusqu'au trait *a* un volume d'eau de 10 centimètres cubes, ou un poids de 10 grammes. Le trait, placé à la hauteur de l'œil, doit être tangent à la convexité du liquide. On emplit la pipette par aspiration ou par immersion. Par aspiration, on élève le liquide un peu au dessus du trait *a*, et, au moment où la bouche abandonne l'orifice supérieur du tube, on y porte rapidement l'index de l'une des mains, tandis qu'avec l'autre on tient le flacon I où l'on a puisé le liquide, l'orifice inférieur de la pipette étant appuyé contre le col du flacon. Alors, au moyen d'une pression convenable de l'index sur l'orifice supérieur de la pipette, et d'un léger mouvement oscillatoire de la tige entre les doigts, on fait descendre graduellement le liquide jusqu'au trait *a*, ce qui se fera aisément si l'index obturateur n'est ni trop sec, ni trop humide. A ce moment, on augmente la pression de l'index, et on transporte la pipette au dessus du bocal G, où on la laisse se vider. L'écoulement terminé, on peut souffler dans la pipette pour en précipiter les dernières portions de liquide qui restent suspendues à son bec. La mesure est alors terminée.

Ce moyen est le plus commode et le plus simple pour ceux qui ont l'habitude des manipulations; mais pour ceux qui ne l'ont pas, et qui pourraient s'exposer à aspirer le liquide jusqu'à la bouche, ce qui ne serait pas sans danger, nous conseillons de remplir la pipette par immersion.

Pour cela, on met le liquide dans un flacon K à large ouverture, et assez profond pour que la pipette s'y remplisse d'elle-même entièrement. Avant de la retirer, on applique l'index sur l'orifice supérieur, et on termine la mesure comme il vient d'être dit. Le flacon devra être fermé exactement avec un bouchon de liége pour empêcher l'évaporation du liquide; il sera même commode que la tige de la pipette traverse le bouchon et lui soit adhérente.

Mais de tous les moyens de faire une mesure de 10 centimètres cubes, lorsque l'aspiration du liquide peut présenter quelque danger, le plus simple est de se servir d'un tube L, coupé obliquement, portant 10 centimètres cubes jusqu'au trait circulaire *b*. Pour compléter la mesure, on se sert de la petite pipette *l*, avec laquelle on peut ôter du liquide du tube ou en remettre, pour que la surface du liquide touche le trait *b*, lorsque l'œil est exactement à la même hauteur que le trait. On vide cette mesure en l'inclinant de manière que le bord supérieur de l'orifice soit en bas, et après l'écoulement du liquide on donne quelques secousses au tube pour en détacher les gouttes qui peuvent céder.

M, burette destinée à mesurer la dissolution de chlorure de chaux qu'on doit titrer : 100° divisions sont égales à 10 centimètres cubes, soit à la mesure H ou L,

qui vient d'être décrite. Elle doit avoir à peu près le même diamètre que cette mesure, et porter de 180 à 200 divisions (1). Les traits qui forment les divisions seraient trop rapprochés si on les traçait tous. On se borne à n'en tracer qu'un sur deux, et par conséquent chaque division vaut deux centièmes; mais à l'œil nu on en prend facilement la moitié. Comme la plus petite quantité de liquide qu'on puisse verser de la burette est une goutte, il est nécessaire d'en connaître la valeur par rapport à une division de la burette. On y parvient en comptant le nombre de gouttes que donne la burette pour un nombre connu de divisions. Si, par exemple, on a obtenu quinze gouttes de 0° à 10°, chaque goutte vaudra 10/15 ou 2/3 de degré. Il est à remarquer que, pour empêcher la burette de baver, on doit en enduire le bec d'un peu de cire; ce qui se fait aisément en le chauffant assez pour que, frotté sur la cire, il en détermine la fusion.

N, pipette pour la dissolution arsénieuse, donnant à volonté 1, 2 ou 5 centimètres cubes.

O, petit flacon à l'émeri, contenant 90 à 100 grammes d'eau. Il a la même destination que le bocal G, et sert, comme lui, au mélange du chlorure avec la dissolution arsénieuse.

P, flacon contenant de la dissolution sulfurique d'indigo, à un tel degré de dilution qu'il faille seulement une goutte de chlorure à 100 c. pour en détruire 6 à 8

---

(1) Au lieu de diviser la burette en parties égales, et de lui faire exprimer le volume de la dissolution du chlorure, on peut la graduer de manière qu'elle donne immédiatement les titres correspondans; ainsi divisée, elle dispensera de recourir à la table de la page 228.

dissolution. Le flacon est fermé par un bouchon de ;e que traverse un tube de 3 à 4 millimètres de dia-:tre intérieurement, plongeant dans l'indigo. Quand veut colorer en bleu la dissolution arsénieuse, on re-e le tube, et, par une légère secousse, on en fait dé-:her la goutte d'indigo qui lui était adhérente.

Q, vase de un litre jusqu'au trait *c* : il est destiné à esurer la dissolution de chlorure, dont le volume doit ujours être de un litre.

Tels sont les instrumens nécessaires pour les opéra-ons de la chlorométrie; nous pouvons exposer mainte-nt la manière de titrer la dissolution d'oxide arsénieux, est-à-dire, de l'amener à détruire exactement un vo-me de chlorure normal égal au sien.

La liqueur arsénieuse étant très forte, prenez-en, omme première approximation, 2 centimètres cubes vec la pipette N, ou 1/5 de la mesure H que vous erserez dans le bocal G, et colorez légèrement avec une outte d'indigo. D'une autre part, emplissez la burette I de dissolution normale de chlore, jusqu'à la division °, et, tenant le bocal avec l'une des mains, en lui im-rimant un mouvement giratoire, versez-y avec l'au-re la dissolution de chlore contenue dans la burette. Aussitôt que la couleur de l'indigo cessera d'être bien ensible, vous en ajouterez une autre goutte, et vous continuerez ainsi jusqu'à ce que la couleur bleue dispa-aisse brusquement. L'essai sera alors terminé. Suppo-sons qu'il ait fallu 92 divisions de la burette de dissolu-ion de chlore, le titre sera exprimé par 100/92=108°,7; et, comme on n'a opéré que sur 1/5 de la dissolution ar-énieuse, le titre sera 5 fois plus grand, c'est-à-dire, égal à 543°,5.

Si cette première détermination était exacte, on n'aurait qu'à étendre la dissolution arsénieuse de 4,435 fois son volume d'eau pour l'amener au titre de 100°. Supposons qu'on ait ajouté un peu moins d'eau, et qu'il ait fallu 98 divisions de chlorure de chaux pour détruire la mesure entière de dissolution arsénieuse ; son titre sera $100/98 = 102°,0$; c'est-à-dire, que la dissolution sera trop forte de 2°. Pour la ramener à 100° on augmentera le volume dans le rapport de 100 à 102 ; c'est-à-dire, qu'on ajoutera 2/100 d'eau. Soit $2^{\text{lit.}},430$ le volume de la dissolution, les 2/100 de ce volume sont $0^{\text{lit.}},0486$, ou $48^{\text{gr}},6$ d'eau. Le titre de la dissolution arsénieuse sera alors déterminé ; mais on fera très bien de le vérifier (1).

Essai du chlorure de chaux.

La dissolution normale arsénieuse étant préparée, l'essai du chlorure ne présente aucune difficulté.

Après avoir prélevé symétriquement des échantillons dans la masse du chlorure qu'on se propose de titrer, on en composera un échantillon moyen dont on prendra 10 grammes. Le chlorure sera broyé dans un mortier de porcelaine ou de verre R, avec un peu d'eau, puis on ajoutera une nouvelle quantité de ce liquide, et on décantera dans le vase de un litre Q. Le résidu, broyé en-

(1) Si l'on pouvait compter sur la pureté de l'acide arsénieux, on aurait immédiatement une dissolution normale arsénieuse en dissolvant $4^{\text{gr}},439$ d'acide arsénieux dans l'acide muriatique, et en étendant la dissolution de manière qu'elle occupât un litre. J'ai très souvent employé ce moyen ; je dois même dire que l'acide arsénieux du commerce m'a quelquefois donné, à moins d'un centième près, le même résultat que l'acide purifié par la dissolution et bien desséché.

core, sera traité par l'eau, et celle-ci décantée comme la première. Après quelques opérations semblables, le chlorure sera épuisé; le volume de la dissolution sera porté à un litre, et on l'agitera pour le rendre homogène dans toutes ses parties.

Cette opération terminée, on remplira la burette M de dissolution de chlorure de chaux jusqu'à la première division *o*. D'une autre part, on mettra dans le bocal G une mesure H de dissolution arsénieuse colorée faiblement avec de l'indigo; et pendant qu'on tiendra le bocal d'une main, dans un mouvement giratoire continu, on y fera tomber peu à peu le chlorure de la burette, que l'on tiendra de l'autre main. Lorsque la couleur bleue se sera affaiblie au point de n'être presque plus sensible, on la rehaussera par l'addition d'une goutte de dissolution d'indigo. Dès ce moment, on se tiendra sur ses gardes; on ne versera le chlorure que lentement, par gouttes; car, au terme même de l'opération, la dissolution arsénieuse se décolore instantanément et ressemble à de l'eau. Supposons qu'il ait fallu 108 divisions de chlorure pour détruire la mesure de dissolution arsénieuse; le titre de ce chlorure sera égal, d'après la table, à 92°,6.

Ce titre peut être regardé comme suffisamment exact, puisqu'on n'a ajouté que 2 gouttes d'indigo, équivalant à environ 1/3 de degré; mais si l'on veut un plus grand degré de précision, on recommencera l'essai sans colorer la dissolution arsénieuse; on y versera 106 à 107 divisions de chlorure de chaux, et on y ajoutera seulement alors une goutte d'indigo, qui suffira pour terminer l'opération.

Supposons toujours qu'il ait fallu 108 divisions de

chlorure de chaux pour détruire la mesure de dissolution arsénieuse. La dernière goutte ajoutée était nécessaire, mais en partie seulement, puisqu'une autre goutte n'aurait produit aucun effet ; il est donc naturel de la diviser en deux parties égales, l'une qui a été employée, l'autre qui ne l'a pas été. Or, une goutte de la burette étant égale à 2/3 de division de la même burette, la moitié, 1/3, devra être retranchée de 108 ; ce qui réduira ce nombre à 107 2/3, et le titre 92°,6 à 92°,8.

D'un autre côté, 2 gouttes d'indigo peuvent bien exiger environ 1/3 de goutte de chlorure, un peu plus ou un peu moins, qui sera conséquemment employé de trop. Ainsi, puisqu'il faut, d'une part, retrancher une demi-goutte de chlorure qui n'a pas été utilisée, et que, de l'autre, la seconde moitié peut être considérée comme ayant servi à décolorer l'indigo, on ne doit pas tenir compte de la dernière goutte de chlorure qui a produit la décoloration. Le chlorure employé serait dans ce cas égal à 107 divisions 1/3, et son titre à 93°,1.

Ces détails sont minutieux pour un essai de commerce; ils n'ont été produits que pour fixer le degré de précision du procédé. D'ailleurs, l'erreur due à une goutte de chlorure pourrait être atténuée en prenant des mesures plus grandes; mais la valeur du chlorure ne comporte pas un degré si rigoureux de précision. Et enfin, quand on règle la dissolution normale arsénieuse, on est libre de compter ou de ne pas compter la dernière goutte de dissolution normale de chlore, pourvu que, dans les essais qu'on aura à faire de chlorures, on compte exactement de la même manière. Cela est beaucoup plus simple et tout aussi rigoureux, et nous admettrons dans cette instruction que la dernière goutte de chlorure qui

ura amené la décoloration sera comptée comme faisant partie du volume de chlorure employé.

Quelques applications.

On doit se rappeler que le titre du chlorure de chaux est pris en opérant sur 10 grammes, qui sont la centième partie du kilogramme. Ainsi le titre de 95°, par exemple, ayant été trouvé pour un chlorure, un kilogramme de ce chlorure contiendra 9500°.

Etant donné un chlorure de chaux au titre de 95°, *on demande combien il faut en prendre en kilogrammes pour en faire une dissolution de* 150 *litres d'eau au titre de* 15°.

La dissolution doit contenir 15° × 150 = 2250°. On trouvera le nombre de kilogrammes de chlorure qu'il faut prendre en faisant la proportion :

$$9500° : 1^k :: 2250° : x = 2250/9500 = 0^k,237$$

Il ne faudra prendre par conséquent que 237 grammes de chlorure de chaux pour résoudre la question proposée.

Etant donnée une dissolution de 150 *litres de chlorure de chaux à* 15°, *la monter à* 40°.

On a dans la dissolution 15° × 150 lit. = 2250°;
on veut qu'elle en contienne 40° × 150 = 6000°;
ce qu'il faut ajouter est donc la différence de ces
deux nombres ou . . . . 3750°.

Si le chlorure de chaux qu'on a à sa disposition est au titre de 95°, on fera la proportion

$$9500 : 1^k :: 3750° : x^k = 0^k,395.$$

Etant donnée une dissolution de 150 *litres de chlorure de chaux au titre de* 235°, *quelle quantité d'eau faut-il ajouter pour la ramener à* 80°?

Le volume total de la dissolution, après l'addition de l'eau, étant supposé x, le nombre de degrés, ou $80^\circ \times x$, sera égal au nombre donné de degrés, ou $80^\circ \times x = 235^\circ \times 150^{lit.}$; d'où on tire $x = 440^{lit.},6$. On n'aura donc à ajouter en eau que la différence de $440^{lit.},6$ à $150^{lit.}$, savoir $290^{lit.},6$.

Déterminer le titre d'une dissolution très faible de chlorure de chaux.

Au lieu de prendre une mesure entière de dissolution arsénieuse, on n'en prendra que 1/10 ou 1 cent. cube avec la pipette N. On cherchera le titre comme à l'ordinaire, et le résultat sera divisé par 10. On a trouvé, par exemple, qu'il a fallu 200 divisions de chlorure pour détruire 1/10 de dissolution normale arsénieuse. Le titre, d'après la table, sera 50°, et en le divisant par 10 il sera réduit à 5°.

Déterminer le titre d'une dissolution très forte de chlorure de chaux.

On pourra le prendre directement : on trouvera, par exemple, qu'il ne faut que 20 divisions de chlorure, ce qui correspond à un titre de 500° ; mais, pour avoir plus de précision, on prendra 5 mesures de dissolution arsénieuse. Le titre sera égal à 99°, par supposition, et, en le multipliant par 5, on aura 495°, titre qui doit inspirer plus de confiance que celui trouvé d'abord.

Evaluation des degrés du chloromètre en volume du chlore et en poids.

D'après la graduation qui a été adoptée, 1 degré est équivalent à un centième de litre ; conséquemment, 95°, par exemple, pour 10 grammes de chlorure de chaux, représentent $0^{lit.},95$. Pour 100 grammes, c'est $9^{lit.},5$, et

pour 1 kilogramme 95 litres. Ainsi, en rapportant par la pensée le titre au kilogramme de chlorure de chaux, le nombre de degrés exprimés par le titre représentera un égal nombre de litres de chlore sec, à zéro de température et à $0^{m},760$ de pression.

Un litre de chlore, dans cette circonstance, pèse $3^{gr},1689$. On aura donc, pour 1 kilogramme de chlorure, ce poids répété autant de fois qu'il y aura de degrés dans le titre. Si, par exemple, le titre du chlorure est 108°, 1 kilogramme de ce chlorure contiendra,

$$3^{gr},1689 \times 108 = 342^{gr},2 \text{ de chlore.}$$

Détermination du titre du chlorure de chaux en versant la dissolution arsénieuse dans le chlorure.

Nous avons déjà signalé les avantages et les inconvéniens de cette manière d'opérer ; les avantages sont que l'on a immédiatement le titre du chlorure par le volume de dissolution arsénieuse employé ; les inconvéniens, que le chlorure de chaux étant rendu acide par la dissolution arsénieuse, il se fait une perte considérable de chlore : nous ajouterons encore que le terme de l'opération ne s'annonce pas aussi facilement que dans le procédé inverse. Cependant on peut éviter ces inconvéniens en opérant de la manière suivante :

La mesure de dissolution de chlorure sera reçue dans le petit flacon à l'émeri, O, et on y versera peu à peu la dissolution avec la burette M, en n'agitant le flacon que légèrement. De temps en temps on le fermera avec son bouchon qu'on aura mouillé la première fois, s'il ne l'était pas, et on lui donnera quelques secousses.

On continuera ainsi l'opération sans difficulté; mais comment reconnaître le terme de l'opération ?

On peut y parvenir en ajoutant de temps en temps une goutte de dissolution d'indigo. Tant qu'elle sera détruite, il restera du chlore en excès, et la dernière goutte qui ne sera pas décolorée annoncera la fin de l'opération. Mais les tâtonnemens nombreux qu'on aura été obligé de faire altéreront le titre de l'essai, et il sera nécessaire d'en recommencer un second. Cette fois, on pourra approcher du titre à un très petit nombre de degrés près, et ne commencer qu'à cette époque à ajouter l'indigo.

Au lieu d'opérer ainsi, il sera plus commode de colorer avec l'indigo la dissolution arsénieuse; bien entendu qu'elle aura été titrée dans cet état. On conçoit que la dernière goutte de dissolution arsénieuse, qui ne sera pas nécessaire, restera colorée dans l'endroit où elle tombera. C'est là qu'il faut l'observer; car, en agitant, la couleur s'affaiblira trop pour rester sensible. On pourrait à la vérité colorer assez fortement la dissolution arsénieuse pour qu'une seule goutte colorât suffisamment toute la liqueur; mais on aurait à craindre l'inconvénient d'altération reproché à l'indigo.

La manière d'opérer qui vient d'être décrite donne des résultats identiques avec ceux du premier procédé. J'en ai fait l'épreuve un grand nombre de fois; mais elle n'a pas d'avantages assez marqués pour mériter la préférence.

Emploi du cyanoferrure de potassium comme réactif chlorométrique au lieu de l'acide arsénieux.

Les instrumens, les manipulations, sont absolument

s mêmes que pour l'acide arsénieux ; peu de mots seront ır conséquent nécessaires pour faire comprendre le ·océdé chlorométrique au cyano-ferrure de potassıım.

La dissolution est d'abord préparée de manière qu'elle ;truise un volume de dissolution normale de chlore égal ı sien. En prenant du cyano-ferrure de potassium, tel ı'on le trouve dans le commerce, il en a fallu à peu :ès 35 grammes pour faire un litre de dissolution.

Cette dissolution de cyano-ferrure de potassium n'a ıcune action, ou au moins qu'une très faible sur le ılorure de chaux ; mais si, préalablement au mélange, ı la rend acide, elle agit alors instantanément sur le ılorure et prend une couleur jaune qu'elle conserve endant toute l'opération, même après la saturation. our reconnaître le terme précis de la saturation, on joute une goutte de dissolution d'indigo à la dissolution lline, qui prend à l'instant une belle couleur verte résultant du mélange du jaune et du bleu. Cette couleur a s'affaiblissant, et repasse au jaune à mesure que l'inigo se détruit par les progrès de la saturation ; mais une ouvelle goutte d'indigo la ramène au vert, jnsqu'à ce ue enfin elle disparaisse subitement et passe au jaune à instant où tout le cyano-ferrure de potassium est déuit. En un mot, la marche de l'opération est absoluıent la même qu'avec la dissolution arsénieuse. L'exactude dans le titre du chlorure est la même de part et 'autre; et, quoique le moment où la saturation est déassée ne soit pas tout-à-fait aussi tranché qu'avec la dissolution arsénieuse, il est cependant très facile de le ıisir.

Ce que nous avons dit des deux manières d'opérer avec la dissolution arsénieuse, c'est-à-dire, de verser la dissolution de chlore dans la dissolution arsénieuse, ou celle-ci dans l'autre, s'applique exactement au cyanoferrure de potassium, et si bien, que nous croyons inutile d'entrer à cet égard dans aucun détail particulier.

Emploi du nitrate de protoxide de mercure comme réactif chlorométrique.

Le nitrate de protoxide de mercure, mêlé avec une dissolution de sel marin, ou avec de l'acide muriatique, donne un précipité blanc de chlorure de mercure, qui disparaît complétement en peu d'instans et se change en chloride par l'addition d'une dissolution de chlore ou de chlorure de chaux, pourvu que, dans le mélange, il reste assez d'acide libre pour saturer la base du chlorure. Il conviendra donc, au moment de l'essai, d'ajouter à la dissolution de nitrate de mercure un peu d'acide muriatique, qui remplira le double objet de saturer la base du chlorure et d'aider à précipiter le mercure à l'état de chlorure (1).

Les instrumens et les manipulations sont absolument les mêmes que pour l'acide arsénieux et le cyano-ferrure de potassium. Seulement, et c'est un avantage propre au nitrate de mercure, l'on n'a pas besoin de l'indigo pour reconnaître le terme de la saturation. Ce terme est annoncé par l'instant précis où le précipité de

(1) Comme le nitrate de mercure est suffisamment acide pour saturer l'alcali du chlorure, il vaudra mieux n'ajouter que du sel marin; car si l'on met trop d'acide muriatique, il se forme de l'eau régale, et le titre du chlorure en est très altéré.

ılorure de mercure disparaît complétement, on est prêt disparaître par l'addition d'une seule goutte de chlorure ɜ chaux. Je conseille, dans tous les cas, de faire l'essai ıns le flacon O au lieu du bocal G, et de secouer for:ment le flacon de temps en temps après l'avoir bouɔé; on retient ainsi un peu de chlore qui s'échappe uand on opère avec le bocal G. Il m'est arrivé de trouer jusqu'à 5 degrés de différence dans le titre d'un ıème chlorure en employant les deux procédés.

En se servant d'un flacon, on peut indifféremment erser le chlorure dans le nitrate de mercure, ou réciroquement; les titres trouvés dans les deux cas sont ɜs mêmes; mais si l'on opérait dans un vase à large uverture, du chlore se perdrait, et le titre du chlorure ›ourrait être inexact de plus de $\frac{1}{10}$.

Je dois faire remarquer ici à l'égard de l'emploi du nirate de mercure comme réactif chlorométrique, que 'est M. Balland de Toul qui l'a indiqué le premier dans ıne note adressée à l'Académie des Sciences le 7 décembre 829. Mais son procédé était très inexact, car il prescriait de mettre la dissolution de chlorure de chaux dans ın verre à pied, et d'y verser du nitrate de mercure jusju'à ce qu'il se formât un précipité ne disparaissant pas ›ar l'agitation. Or, cette manière d'opérer donnant des :rreurs considérables, ne pourrait pas être adoptée pour léterminer le titre du chlorure de chaux.

Plus tard, en 1831, vol. 46, p. 400 de ce journal, I. Marozeau a reproduit l'emploi du nitrate de mernure, mais sans l'inconvénient grave que je viens de sinaler, parce qu'il a prescrit de verser le chlorure de baux dans le nitrate de mercure. Cette modification a endu praticable l'emploi du nitrate de mercure comme

réactif chlorométrique, et je ne puis expliquer l'abandon dans lequel il est resté jusqu'à présent, que parce qu'il n'avait peut-être pas été régularisé suffisamment. Quelques manufacturiers en ont cependant fait l'essai, mais ils l'ont bientôt abandonné faute d'avoir su s'en servir convenablement. On ne saurait en être surpris; les plus légers inconvéniens, en apparence sans importance, suffisent souvent dans la pratique des arts pour empêcher l'emploi d'un procédé, comme aussi de très légères modifications peuvent en assurer le succès.

La préparation du nitrate de protoxide de mercure se fait sans difficulté. On pèsera 18^{gr},124 de mercure; on les dissoudra à froid dans environ 200 centim. cubes d'acide nitrique à 22° B., et lorsque la dissolution sera opérée, on l'étendra d'eau de manière qu'elle fasse un litre. Si le mercure a été parfaitement maintenu au minimum, la liqueur se trouvera titrée; mais dans tous les cas il sera nécessaire de vérifier le titre avant de s'en servir. C'est par ce motif que je préfère faire une dissolution de mercure sans m'astreindre à de trop minutieuses précautions, et que j'en détermine ensuite le titre. Peu importe en effet dans ce cas qu'elle contienne ou non du nitrate de mercure peroxidé; ce sel n'a aucune influence dans l'essai, et ne peut altérer le titre du chlorure, quoique M. Marozeau ait avancé le contraire.

Conclusion sur les trois procédés chlorométriques qui viennent d'être décrits.

Nous avons déjà remarqué que ces trois procédés sont tout-à-fait semblables; mais nous ne balançons cependant pas à donner la préférence à l'emploi de l'acide arsénieux.

ıcun des trois liquides a une stabilité suffisante. dissolution d'acide arsénieux laissée plus de six avec de l'oxigène pur n'en avait absorbé qu'une petite quantité. Avec l'air atmosphérique l'absorp- est encore moindre. On peut d'ailleurs, pour évi- jusqu'au moindre soupçon d'altération, distribuer liqueur arsénieuse, après l'avoir titrée, dans des fla-ns à l'émeri, de demi-litre, que l'on remplit entière-ent, et que l'on ferme avec leur bouchon imprégné de if. Un flacon de demi-litre suffit pour cinquante essais.

Le cyanoferrure de potassium ne paraît pas suscep-ible de la moindre altération, surtout à l'état solide, rien n'empêche de le conserver dans cet état en pou-re dans des flacons fermés, après l'avoir titré. On eut même le distribuer en paquets pour un litre e dissolution.

Quant au nitrate de mercure, il paraît qu'il peut altérer avec le temps, mais très lentement, et sans ouvoir jamais affecter l'exactitude des essais, lorsque, près l'avoir titré, on le distribuera dans des flacons de emi-litre fermés exactement.

La préférence pour la terminaison de l'essai est ac-ise à la dissolution arsénieuse légèrement colorée en eu avec l'indigo. A l'instant même où l'opération est rminée, la liqueur se décolore complétement et res-mble à de l'eau.

La fin de l'opération avec le cyanoferrure de potas-ium est annoncée avec un peu moins de netteté par passage de la couleur verte à la couleur jaune; mais vec un peu d'habitude on ne peut pas commettre d'er-eur sensible sur ce point.

Avec le nitrate de mercure la fin de l'opération s'annonce par la disparition du précipité de chlorure de mercure sans avoir besoin de recourir à l'indigo. Bien que ce terme ne soit pas aussi tranché que pour la dissolution arsénieuse, il l'est suffisamment pour qu'on n'en puisse tirer aucune objection contre le procédé. Que le chlorure contienne ou non des sulfates, peu importe ; le sulfate de mercure est aussi bien décomposé que le chlorure et transformé en chloride.

La dilution du chlorure n'altère pas l'exactitude de l'essai. Avec un chlorure dont le titre était 100°, on a obtenu exactement le même résultat après l'avoir étendu de quatre fois son volume d'eau ; ce qui en avait réduit le titre à 20°. On n'a pas non plus remarqué de différence sensible avec le cyanoferrure de potassium et le nitrate de mercure.

Essai des oxides de manganèse.

L'essai des oxides de manganèse est tellement lié à celui des chlorures ; il est d'ailleurs si important, qu'il nous a paru nécessaire d'indiquer ici, avec les détails convenables, la manière de le faire.

Le procédé qui nous a le mieux réussi, et qui est en même temps le plus direct, consiste à recueillir le chlore que peut fournir un poids constant d'oxide de manganèse, et à le mesurer par l'un des moyens chlorométriques que nous avons décrits. Mais comme les appareils ont une grande influence sur l'exactitude des résultats, et que, dans les arts, un procédé ne devient usuel que lorsqu'il est d'une facile exécution, nous

ous sommes attachés à remplir cette double condition, xactitude et simplicité.

En supposant le peroxide de manganèse parfaitement ur, il suffirait d'en prendre un poids de $3^{gr},980$ pour btenir, en le traitant par l'acide hydrochlorique, un tre de chlore sec à 0° de température et $0^{m},760$ de ression. Ce chlore, reçu dans une dissolution de pose, qui serait ensuite ramenée au volume d'un litre, onnerait un chlorure normal à 100°. Un poids égal un autre oxide de manganèse, traité semblablement, onnerait un chlorure dont le titre représenterait fidèment celui de l'oxide de manganèse. Soit ce titre 50°; la veut dire que sous le même poids le manganèse umis à l'essai ne peut fournir que la moitié du chlore 'a donné le manganèse pur, et que là où il faudrait poids P de ce dernier, il en faudrait un poids $P\frac{100}{50}$ l'autre pour obtenir la même quantité de chlore.

M. Robiquet a décrit dans le Dictionnaire de Technogie les appareils que j'employais pour ces essais; mais les ai depuis perfectionnés. Au lieu d'un tube d'un sez gros diamètre, long et très incliné, dans lequel je recueillais le chlore au moyen d'un lait de chaux ou d'une ssolution de potasse, je me sers aujourd'hui d'un maas S d'environ demi-litre de capacité, à col long et sez large. Voici la description de tout l'appareil.

t petit matras d'environ 5 centimètres de diamètre, desné à recevoir l'oxide de manganèse qu'on doit traiter ar l'acide muriatique. Il est chauffé sur un petit fourneau vec du charbon, ou sur un petit réchaud cylindrique vec une lampe à huile ou à alcool. Dans ce dernier cas, le atras ne doit pas être exposé immédiatement à l'action

de la flamme ; il doit reposer sur une petite calotte de tôle façonnée dessus, qui reçoit et éparpille la chaleur.

u, tube d'un mince diamètre, courbé autant qu[e] possible sans que sa courbure l'empêche d'entrer da[ns] le matras S. Il est adapté au petit matras *t*, au moye[n] d'un bouchon de liége dont les pores sont bouchés av[ec] un lut de colle de farine et de pâte d'amandes. Dans [la] partie supérieure le bouchon est creusé en cône; on [y] met de la cire molle qu'on amène à fusion, et dès lo[rs] aucune fuite du gaz n'est possible entre le tube et [le] bouchon.

S, matras d'un demi-litre environ rempli jusq[u'à] l'origine du col d'une dissolution de potasse ou de soud[e] contenant 200° alcalimétriques, c'est-à-dire un peu pl[us] du double qu'il n'en faut pour former un chlorure ne[u]tre ; car un litre de chlore ne représente que 88° alca[li]métriques.

T, tube contenant 25 centimètres cubes jusqu'en [...] destiné à mesurer l'acide muriatique pour la dissolut[ion] de l'oxide de manganèse.

Procédé.

On pèse sur un petit carré long de papier 3gr.980 [de] manganèse, pris dans un échantillon moyen réduit [en] poudre, et on roule le papier pour le faire entrer p[ro]fondement dans le col du matras ; en redressant le [ma]tras l'oxide tombe à la faveur de petits chocs répé[tés;] il en reste à peine sur le papier ; mais une fois qu'[il a] servi il n'en retient plus de nouvelles quantités. [On] pourra aussi verser directement l'oxide dans le ma[tras] avec un entonnoir à bec aussi large que le compor[te]

col du matras. On met ensuite 25 centimètres cubes cide muriatique fumant dans le matras, et on y adapte sitôt le bouchon du tube *u*, déjà engagé dans le ma- s S. Le chlore commence aussitôt à se dégager, pousse ant lui l'air du petit matras qui se rassemble à la par- supérieure du grand, servant de récipient. Cet air, déplaçant la dissolution de potasse, la force à s'éle- , et bientôt elle pourrait sortir du matras, si on rait l'attention d'expulser l'air de temps en temps en ressant l'appareil, après avoir agité la dissolution line pour lui faire absorber les traces de chlore qui irraient rester dans l'air. Cette opération ne présente une difficulté à cause de la petitesse et de la mobilité l'appareil; mais on peut s'éviter ce petit embarras prenant le matras *t* assez petit pour que l'air qui t en être expulsé par le chlore soit facilement logé is le matras récipient sans en faire sortir de liquide. accélère le dégagement du chlore en chauffant gra- ellement le matras, et on finit par mettre le liquide pleine ébullition. La vapeur produite chasse tout le ore, et quand on sent à la main que le tube éduc- ir s'est échauffé jusqu'à l'endroit de son immersion ns la liqueur alcaline, l'opération est terminée; on gage le tube du liquide en écartant le matras S pour iter l'absorption. La dissolution de chlorure est versée ns le vase Q d'un litre de capacité; on rince plusieurs s le matras avec de l'eau qu'on réunit à la dissolution chlorure; on complète le volume du litre et on ite. Il ne reste plus qu'à prendre le titre de la disso- ion de chlore par les procédés décrits.

Mais si l'on veut apprécier la valeur d'un manganèse,

ce n'est pas assez de connaître la quantité de chlore qu'il donne ; il faut encore déterminer la dépense en acide muriatique. Par exemple, avec de l'oxide de manganèse pur, la moitié de l'acide employé est convertie en chlore. Si l'oxide était au degré d'oxidation $1\frac{1}{2}$, de 3 parties d'acide employé, il n'y en aurait qu'une de convertie en chlore. Enfin, si le manganèse contient du fer, de la baryte, ces corps étrangers neutraliseront une quantité d'acide muriatique proportionnelle à leur quantité.

On peut arriver facilement à connaître la quantité d'acide muriatique employée relativement à celle du chlore obtenu. Pour dissoudre 3^{gr},980 d'oxide de manganèse pur, qui fournissent 1 litre de chlore, il faut une quantité d'acide muriatique équivalente à 175,72 degrés acidimétriques. La moitié de cet acide 87,86 saturerait le protoxide de manganèse, et l'autre moitié serait convertie en 100 degrés de chlore. C'est le minimum d'acide qu'il soit possible d'employer. Il s'agit maintenant de savoir si, étant donné de l'acide muriatique, on pourra le convertir en chlore sans perte, en le traitant par un excès d'oxide de manganèse pur; c'est-à-dire si nous aurons 100 degrés de chlore pour 175,72 degrés acidimétriques d'acide muriatique. J'en ai fait l'expérience, et j'ai obtenu ce résultat à cinq centièmes près seulement.

En effet, 25 cent. cubes d'acide muriatique, équivalant à 285°,7 alcalimétriques, traités par 8 grammes d'oxide de manganèse, ont donné 1 litre de dissolution de chlore, au titre de 152°,1, représentant 267°,27 d'acide. Après l'expérience il a fallu 15° de carbonate de soude pour saturer la dissolution de manganèse en l'amenant au point de ne plus dissoudre le précipité

formé par ce sel. Il était donc resté 15° d'acide libre, qui, réunis aux 267°,27, donnent 282°,27. On en avait employé 285°,7 ; ainsi il manque 2°,43 ; c'est-à-dire moins de un centième de la quantité employée. L'expérience prouve donc que sur 285°,7 d'acide employés, il y en a 15 qui, en présence de l'oxide de manganèse, n'ont pas été convertis en chlore : cela fait à peu près 5 pour 100.

Maintenant, pour déterminer la quantité d'acide muriatique dans le traitement de divers oxides de manganèse, j'ai pris 3gr,98 de chacun, et je les ai dissous dans 5 centimètres cubes d'acide muriatique équivalant à 250°,2. Je me suis assuré que le chloride de fer n'est pas décomposé par le peroxide de manganèse ; en sorte qu'en saturant la dissolution avec du carbonate de soude titré, jusqu'au moment où le précipité commence à ne plus se dissoudre, on a réellement tout l'acide qui était resté dans la liqueur.

Manganèse d'Allemagne, en masse cristalline.

Chlore obtenu	95°,2 =	167°,3 d'acide
Carbonate de soude pour saturation		79°,0
Donc perte ou acide disparu.		3°,9
		250°,2

Manganèse de la Mayenne.

Très facilement dissous par l'acide muriatique ; léger trouble avec sulfate de soude.

Chlore obtenu.	52°,5	=	92,2 acide
Carbonate de soude pour saturat.			127,0
Perte ou disparu.			31,0
			250,2

Manganèse de Bourgogne.

Dissolution se fait très bien.

Chlore obtenu.	68°,5	=	120,4 acide
Carbon. de soude pour saturat.			103,0
Perte ou disparu.			26,8
			250,2

Manganèse de la Dordogne.

Barytique et ferrugineux.

Chlore obtenu.	68°,1	=	119°,7 acide
Carbon. de soude pour saturat.			103,0
Perdu ou disparu.			27,5
			250,2

Manganèse du Cher.

Très peu ferrugineux, dissolution verdâtre, résidu sableux.

Chlore.	53°,5	=	94° acide
Carbonate de soude pour saturat.			147
Perdu ou disparu			9,2
			250,2

Manganèse venant d'Angleterre.

ılore obtenu.............	87°,9 =	154°,4 acide
rbon. de soude pour saturat.		82 ,0
rdu ou disparu		13 ,8
		250 ,2

L'origine de ces divers oxides de manganèse ne m'é-it pas parfaitement connue; les échantillons en sont ailleurs très variables. Aussi n'ai-je eu d'autre inten-on que de citer des exemples de la manière de procé-r dans la détermination du titre des oxides de manga-se sous le rapport de leur emploi dans la préparation ı chlore. Corps étrangers, degré d'oxidation, peu im-orte; l'essai fait connaître la quantité de chlore qu'on eut obtenir, et la dépense en acide muriatique; ce sont s deux seuls élémens du calcul du prix de revient du ılore. Ainsi, l'oxide de manganèse du Cher, qui ne onne que 53°,5 de chlore au lieu de 100° s'il eût été bsolument pur, à part l'augmentation de frais de trans-ort occasionée par la matière étrangère, qui est en rande partie du sable, et l'inconvénient de cette ma-ière étrangère dans les appareils, serait employé avec ıoins de perte d'acide muriatique que les manganèses e la Mayenne et de Bourgogne.

Le procédé que je viens de décrire, pour titrer un xide de manganèse, me paraît le plus simple et le plus onvenable, en ce qu'il se lie très étroitement aux pro-édés chlorométriques; mais on peut employer avec une gale exactitude celui qui a été décrit à la page 233 de ette instruction. J'avais cru pouvoir encore en indiquer

un autre très simple qui aurait consisté à déterminer la quantité d'oxigène utile dans un manganèse par la quantité de cuivre dissous dans l'acide sulfurique dilué, en présence de ce manganèse ; mais j'ai dû y renoncer après avoir reconnu que le peroxide de fer favorise, comme les oxides de manganèse, la dissolution du cuivre dans l'acide sulfurique.

Observation importante sur l'acide muriatique.

Il est essentiel pour tous les essais qui viennent d'être décrits, que l'acide muriatique soit pur, ou au moins exempt d'acide sulfureux ; car cet acide détruit le chlore, et ferait éprouver une perte proportionnelle à la quantité de chlore détruite. L'acide muriatique du commerce en contient presque toujours, et quelquefois des quantités considérables. On en reconnaît la présence et la quantité au moyen du chlorure titré qu'on verse dans une mesure d'acide muriatique coloré légèrement en bleu avec la dissolution d'indigo, et on opère absolument comme si l'on voulait titrer la dissolution arsénieuse. L'acide sulfureux est détruit le premier, et la couleur bleue ne disparaît qu'au moment où le chlore est en excès. La première goutte de chlorure fait-elle disparaître la couleur bleue communiquée à l'acide muriatique ? Cet acide ne contient point d'acide sulfureux. En faut-il au contraire 6° ? L'acide muriatique contient de l'acide sulfureux, et à fort peu près 6 centièmes de son volume ; car un volume de gaz sulfureux correspond sensiblement à un volume de chlore. D'après ce résultat on se débarrasse facilement de l'acide sulfu-

reux en ajoutant un volume convenable de chlorure; mais comme le chlorure est délayé, et qu'on affaiblirait l'acide muriatique, il sera mieux de prendre une petite portion d'acide muriatique dans un matras, et de la chauffer légèrement avec de l'oxide de manganèse. Le chlore qui se dégagera sera reçu au moyen d'un tube dans l'acide muriatique jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit détruit. L'acide muriatique sera exempt d'acide sulfureux lorsqu'une goutte de chlorure décolorera instantanément la couleur d'indigo qu'on lui aura communiquée, et exempt de chlore lorsqu'il ne détruira pas la même couleur.

Expériences Electro-Magnétiques;

PAR M. PELTIER.

Les expériences électro-magnétiques ayant toutes été faites avec des conducteurs étroits, tels que des fils de un à trois millimètres de section, il en est résulté une complexité d'effets qui a fait méconnaître la simplicité de l'action primitive.

Lorsqu'on place un fil conducteur sous une aiguille librement suspendue, et qu'on le fait traverser par un courant électrique, on sait que l'aiguille est déviée, le pôle austral à gauche. Dans ce premier moment, la force électrique produit son maximum d'effet, parce que l'aiguille, parallèle au courant et placée sur lui, en reçoit

l'action la plus directe sur toutes ses molécules magnétiques. Mais à peine la déviation a-t-elle parcouru quelques degrés, qu'il s'opère pour chacun des arcs décrits, des variations nombreuses dans les résultantes; une grande partie de ces variations provient de la portion de l'aiguille que son écartement soustrait à l'action immédiate du courant; il ne reste à ce dernier qu'une influence d'autant plus oblique, que l'aiguille est plus voisine du fil conducteur. En augmentant la déviation, une partie de l'aiguille cesse de recevoir l'action du courant : si elle est poussée jusqu'à 70 ou 80°, les parties centrales seules en reçoivent une direction. Ces actions réciproques sont excessivement complexes, et c'est pourquoi j'ai dû analyser et mesurer chacune des parties, dans mes recherches sur les électromètres dynamiques. J'ai donc étudié séparément, autant que je l'ai pu, les influences d'un courant électrique, selon les distances verticales ou latérales, selon le poids et la forme des aiguilles, l'intensité de leur magnétisme et enfin la largeur et la longueur des conducteurs la plus appropriée à chacun des électromoteurs. Avec des lames ayant pour largeur une fois et demie la longueur de l'aiguille, je retranchai une des complications du résultat, celle qui provient de la diminution de l'action directe de l'électricité. Et en effet, quelle qu'ait été sa déviation, l'aiguille trouvait sous tous les azimuts une égale quantité d'actions électriques qui ne différaient alors que sous le rapport de l'angle de l'application. J'ai mesuré cette différence par un autre moyen, mais ce n'est que lorsque je publierai ces recherches que je ferai connaître la valeur de chacune de ces influences et les précautions

qu'il faut prendre pour faire de bons multiplicateurs. Je me borne aujourd'hui à communiquer quelques résultats particuliers provenant des influences réciproques d'un courant électrique et de l'aiguille aimantée.

On fixe verticalement et dans le méridien magnétique une lame de cuivre, large d'une fois et demie au moins la longueur de l'aiguille que l'on veut employer : cette dernière horizontale, suspendue par un long fil de soie, est placée près d'elle. On fait passer un courant électrique dans la lame, de manière à ce que le pôle austral soit à gauche. Si l'aiguille a été placée bien au centre de la lame, le courant agit sur elle d'une manière uniforme sur toute la longueur et l'attire directement et parallèlement à elle-même : cet effet se reproduit toujours, quelque forme et quelque suspension qu'ait l'aiguille, astatique ou non. Il en résulte que les effets ont été semblables sur l'un comme sur l'autre pôle, et il s'établit un équilibre stable au contact immédiat de l'aiguille et du conducteur, si la pesanteur est neutralisée par une suspension appropriée ; ou bien dans leur rapprochement, si la pesanteur entre comme une constituante. Cet effet est considérablement augmenté si le courant, au lieu d'une lame très large, traverse deux fils écartés et placés, l'un devant un pôle, l'autre devant l'autre pôle. L'aiguille se précipite alors avec force sur les fils et s'y tient collée par les deux bouts.

Cette égalité d'action est altérée aussitôt qu'on place l'aiguille un peu plus vers un bord de la lame que vers l'autre. L'aiguille ne s'avance pas alors parallèlement à elle-même, mais par un mouvement oblique qui la ramène vers le milieu. La progression n'est plus égale

aux deux pôles; l'extérieur, celui qui est près du bord de la lame, éprouve un déplacement plus grand que le pôle intérieur. Si l'extrémité de l'aiguille déborde de quelque peu la lame, cette inégalité de marche devient plus grande; le pôle extérieur a augmenté la vitesse de sa marche, le pôle intérieur a diminué la sienne. Enfin il est une position dans laquelle le pôle intérieur reste sans mouvement et laisse au pôle extérieur toute l'action attractive. Dans cette expérience, il est nécessaire de suspendre l'aiguille par les deux extrémités, au moyen de deux longs fils de soie. Si la suspension était appliquée au centre de l'aiguille, sa résistance formerait un axe autour duquel tournerait le pôle le plus attiré, et conséquemment donnerait à l'autre pôle un mouvement rétrograde qui simulerait une répulsion. Il est même nécessaire de prolonger l'axe de l'aiguille par des ailes en paille, afin d'avoir des suspensions tout-à-fait en dehors de l'aiguille.

Si la moitié de l'aiguille déborde la lame, tous ces effets augmentent; l'attraction du pôle extérieur est considérable, le pôle intérieur a cessé d'être neutre, il est repoussé et l'aiguille exécute une déviation qui a son axe entre ce dernier pôle et le centre.

Pour connaître la cause de ces divers résultats, j'ai remplacé la lame de cuivre par neuf gros fils du même métal, alignés parallèlement et dans le même plan, formant une largeur égale à celle de la lame. L'instrument est fait de manière à ce que je puisse me servir du tout ou d'une partie de ces fils. J'ai répété les mêmes expériences avec ce nouveau conducteur : lorsque tous les fils font partie du circuit, les effets sont semblables à ceux de

la lame; mais il n'en est plus de même lorsqu'on varie le nombre des fils actifs selon la position de l'aiguille. Lorsque l'aiguille, placée sur le côté de la ligne médiane, produisait l'état neutre du pôle intérieur ou sa répulsion, je rétablissais l'équilibre en supprimant les courans extrêmes, ceux qui traversaient les fils que le pôle intérieur avait abandonnés et qui n'en recevaient que des actions très obliques. Il est évident que l'altération des effets avait au moins une de ces causes dans ces courans éloignés, et qu'il était nécessaire de déterminer l'espèce d'influence qui leur appartenait.

Je devrais, il est vrai, tenir compte également du résultat des actions à peu près parallèles de toute la lame sur la moitié extérieure de l'aiguille, ainsi que de la portion tout-à-fait latérale du courant, mais ce serait confondre des actions qu'il faut étudier séparement. Je ne m'occupe donc actuellement que des influences dues à cette portion de la lame que laisse libre le déplacement de l'aiguille. Je cherchai dès lors à reconnaître si cette influence antagoniste provenait de l'action trop oblique du courant sur la portion interne de l'aiguille, sur la portion en regard du conducteur ou de son action devenue possible sur la portion externe. Cette solution était d'autant plus intéressante qu'elle paraissait toucher au fond même de la question du magnétisme; savoir, s'il était le produit du mouvement ou d'un double fluide séparé, l'un dominant vers un pôle et l'autre dominant vers l'autre pôle. Pour y parvenir, il fallait donner aux aiguilles des formes propres à présenter ou soustraire à l'action du courant telle ou telle portion de son magnétisme. Je fis pour cet effet des aiguilles avec des lames élastiques que je plaçais

de champ : cette disposition me donnait la facilité de courber les portions que je voulais, afin de soustraire leurs sphères magnétiques à l'action des courans latéraux.

En courbant en dehors les extrémités de l'aiguille, la répulsion cessa presque en totalité ; la marche de l'aiguille en fut modifiée ; la déviation en fut moins grande et son mouvement général se transformait sensiblement en une translation latérale vers le centre des courans. En augmentant la courbure de l'aiguille, la translation latérale vers le centre devint plus évidente : si je poussais la courbure jusqu'au cercle complet, il n'y avait plus de répulsion possible. Je formai plusieurs anneaux magnétiques, les uns de lames minces, les autres de gros fils d'acier trempé ; les deux extrémités fortement appliquées complétaient le circuit. Ces anneaux conservaient leurs pôles, affaiblis seulement dans leur section par leurs influences antagonistes. Placés près de la lame verticale, les anneaux tournaient sur leur centre pour prendre la position du pôle austral à gauche. Suivant le sens du courant, cette position obligée du pôle austral à gauche, plaçait les pôles tantôt près de la lame, tantôt de l'autre côté du diamètre. Si dans l'état de repos les pôles étaient près de la lame, et que l'on fît passer le courant de manière à les repousser dans le diamètre opposé, le mouvement imprimé au cercle magnétique n'était jamais une répulsion directe, mais un mouvement oblique pour produire le demi-tour nécessaire à l'équilibre du pôle austral à gauche. A mesure que les pôles s'approchaient de ce point d'équilibre, le mouvement circulaire se transformait successivement en un mouvement attractif vers la lame. Dans

périence il n'y a plus de répulsion, mais direc-
ıttraction. La suspension étant au centre d'un cer-
forces secondaires de résistance étaient atténuées,
ouvement imprimé par le désaccord du courant,
e rotation autour de l'axe, pour placer les mou-
dans des sens similaires.

·emplacé ces anneaux magnétiques par un anneau
le. Les deux extrémités du fil étaient soudées à
ots d'acier placés au centre et formant un axe,
ien duquel tournait cet anneau. L'un des pivots
t dans un godet d'acier plein de mercure, l'autre
iit dans un godet supérieur par un petit trou
ans le fond, et trop petit pour permettre au mer-
e s'échapper. Ainsi disposée, cette roue électri-
uvait tourner d'une manière continue, avec une
facilité. Lorsqu'un courant la traversait, il n'en
ıs de cet anneau comme de l'anneau magnétique,
iit pas conservé ses pôles, et le cercle restait im-
près d'un aimant; ou s'il s'opérait quelque mouve-
il n'était dû qu'à l'inégalité du cercle formé, qui
ibrait par une oscillation peu étendue.

courant indéfini fut remplacé à son tour par un
ıt fini, c'est-à-dire, que la lame d'une longueur
ıte pour être conçue comme indéfinie par rapport à
lle, fut remplacée par un autre conducteur, soit
soit fil, formant une anse fermée, ne présentant
à 8 millimètres de courant vertical; les courans
as étant invers, se neutralisaient l'un l'autre. L'ai-
, au contraire, avait deux centimètres de largeur et
de champ au bout d'un long levier en paille, con-
ıncée par un poids. Je promenai le courant sur

tout un côté de l'aiguille et de manière à ce qu'il n'eût pas d'influence sur les demi-sphères extérieures de l'aiguille, et le moins possible sur celles de la portion extrême qui s'étend du pôle à l'extrémité. Le courant était alors constamment attractif ou répulsif selon le sens.

A l'exception de celles faites avec le cercle magnétique et le cercle dynamique, les expériences précédentes ont toutes été faites avec un courant dont le sens était attractif avec l'aiguille. Les résultats qui en ressortirent furent toujours un équilibre stable; l'aiguille appliquée sur le conducteur y restait attachée: ou si le courant était trop faible, un simple rapprochement avait lieu; elle gardait un équilibre dans lequel la pesanteur, comme nous l'avons dit, entrait comme une des constituantes. Au lieu de la suspendre immédiatement, je plaçai l'aiguille au bout d'un levier horizontal; si le courant alors n'était pas suffisant pour vaincre l'inertie de tout le système, l'aiguille restait en repos; si le courant l'avait vaincue, l'équilibre ne se réalisait qu'au contact avec une aiguille astatique ou avec une simple aiguille, si l'on plaçait convenablement l'appareil.

Il en est tout autrement avec un courant inverse; il n'y a plus d'effets simples. Ce ne sont plus les actions réciproques du courant et du magnétisme qui produisent seules un équilibre stable, ce dernier ne peut plus exister que sous l'influence des forces étrangères qui entrent comme constituantes, telles que l'inertie, la pesanteur, la résistance de la suspension et le magnétisme terrestre. Pour apprécier si la répulsion est une force spéciale et active comme l'attraction, j'ai multiplié les expériences avec des aiguilles de toutes les formes ou seules ou

composées, avec des aiguilles astatiques librement suspendues par un ou plusieurs fils, en plaçant le point ou les points de suspension, du centre de l'aiguille jusqu'aux extrémités des plus longs leviers auxquels elles étaient attachées. J'ai reproduit les mêmes expériences, soit en faisant entrer les forces étrangères dont nous avons parlé, soit après leur neutralisation. Dans le premier cas, l'équilibre obtenu n'appartenait pas au concours unique d'un courant sur le magnétisme, mais à des résistances accessoires toujours complexes. Dans le second cas, c'est-à-dire après la neutralisation des résistances extérieures, il est impossible d'avoir un équilibre stable, la répulsion n'est même plus possible, comme l'a démontré le cercle magnétique, l'aiguille pirouette aussitôt et devient attractive.

De cette suite d'expériences, il résulte, suivant nous, que la répulsion n'est pas comme l'attraction une force spéciale, mais un effet du désaccord de mouvemens opposés, maintenus dans l'état d'opposition par des forces secondaires. La répulsion ne peut donc pas entrer dans les calculs comme l'égale et l'antagoniste permanente de l'attraction; même dans son maximum d'effet par l'adjonction des forces étrangères : leur différence est d'autant plus grande que l'on est parvenu à mieux atténuer ces dernières. Dans tous les cas, la répulsion complexe n'est l'égale de l'attraction qu'au point d'équilibre, au delà et en deçà duquel elle suit une diveristé de lois selon la part de chacune des forces concordantes. Cette infériorité est évidente dans les expériences précédentes aussi bien que dans la suivante. On fait un solénoïde d'une hélice très étroite de 2 à 3 millimètres de

diamètre. On peut la suspendre par son centre, ou mieux encore la placer à l'extrémité d'un levier de trois ou quatre décimètres porté par des pivots. On y fait passer un fort courant, puis on présente le pôle similaire d'un aimant, l'attraction est vive comme cela doit être, mais si on présente le pôle contraire, il y aura rarement une faible répulsion; souvent l'effet sera nul, plus souvent encore l'attraction l'emportera, c'est-à-dire que les courans attractifs extérieurs de l'hélice l'emporteront sur les courans répulsifs intérieurs les plus rapprochés du barreau. Cet effet cesse d'avoir lieu si l'hélice est d'un large diamètre; la distance des courans attractifs rend leur influence inférieure au concours des forces qui produisent la répulsion. La diversité d'effets obtenue dans cette expérience avec une hélice étroite, tient à la force et à la position du barreau : avec un aimant un peu fort, et en évitant le plus possible les attractions obliques qui diminuent l'énergie de la résultante, l'attraction a toujours lieu.

Les résultats de ces expériences ne concordent aucunement avec la théorie des fluides magnétiques, ni entièrement avec celle des courans moléculaires. Dans cette dernière hypothèse, les anneaux ne devraient plus avoir de pôles : suivant la première, les courans latéraux d'un large conducteur qui agissent sur les sphères extérieures de l'aiguille ne devraient pas produire de répulsion; le fluide austral, par exemple, doit être identique à lui-même autour du pôle qui le contient et ne doit pas produire l'attraction d'un côté et la répulsion de l'autre. Et semblablement à l'autre pôle pour le fluide boréal. Les expériences sont toutes contraires à la théorie des

deux fluides. Elles s'accordent davantage avec celles des mouvemens polarisés autour des molécules; cependant pour rendre raison de tous les phénomènes, il faudrait admettre des modifications dans le sens du mouvement des sphères extrêmes et non une polarité régulière comme le représentent les spires d'un solénoïde. J'ai cherché par des expériences spéciales à connaître ces modifications; mais les résultats que j'ai obtenus ne sont pas assez concordans pour pouvoir les publier. J'aurais désiré faire de nouvelles expériences de courans sur des courans, mais n'ayant pas à ma disposition une puissance voltaïque suffisante, ni une table dynamique appropriée, j'ai dû y renoncer.

Mémoire sur l'Existence d'un Oxide et d'un Chlorure intermédiaire, et sur la Composition de quelques autres produits du même métal;

Par M. J. Malaguti.

Il y a peu de combinaisons auxquelles donne naissance le tungstène, qui aient été complétement étudiées sous le rapport de leur composition; de sorte qu'on peut dire que, jusqu'à présent, les chimistes se sont empressés d'indiquer plutôt l'existence de nouveaux composés de tungstène, que d'en mettre en évidence la nature.

Les travaux des frères d'Elhuyart, Vauquelin, Hatchett, Bucholz, Davy, Berzelius, Wœhler, etc., etc.,

ont beaucoup ajouté à l'histoire des combinaisons du tungstène, mais cependant il y a encore des lacunes à remplir.

Je ne me suis pas proposé de remplir toutes ces lacunes; mais, pouvant substituer quelques faits à quelques hypothèses, quoique les uns ne soient pas toujours en opposition avec les autres, je me suis empressé de les livrer à la publicité; je prouverai au moins que la science peut quelquefois prévoir les résultats, tout en se passant de l'expérience.

Oxide bleu de tungstène.

Avant Berzelius, les chimistes admettaient que la couleur bleue, que prend d'abord l'acide tungstique traité à chaud par l'hydrogène, tenait à la réduction d'une petite quantité de l'acide : d'autres chimistes croyaient que c'était un changement de couleur qui n'avait pas de rapport avec un changement de composition. Berzelius, dans son traité de chimie, s'exprime de la manière suivante : « Il est très vraisemblable que ce tungstate « (l'oxide bleu) est analogue, sous le rapport des pro- « portions de ses constituans, à la combinaison corres- « pondante que forme le molybdène; et, s'il en est ainsi, « il résulte de 81,1 parties d'acide tungstique et 18,9 « parties d'oxide tungstique, et il ne lui faut que 1 1/3 « pour cent de son poids d'oxigène pour se convertir en « acide tungstique. » Cela prouve qu'il ne s'est pas occupé de la proportion des élémens de l'oxide bleu, et que seulement, par analogie, il lui suppose une composition

e, qu'elle peut être représentée par cette formule

$+ \dddot{W}^4$.

l'avais déjà fait plusieurs essais infructueux pour vé-
er la composition supposée de l'oxide bleu d'après
ıgmentation de poids qu'il éprouvait par suite de la
cination, en se convertissant en acide tungstique : es-
s infructueux, dis-je, car les résultats n'étaient jamais
ccord, non pas dans les essais faits sur le même oxide
:u, mais sur les oxides bleus préparés en différentes
:asions et par différens procédés. Si on calcine du bi-
ngstate d'ammoniaque en vase clos, on obtient un
ide bleu-indigo qui, calciné à l'air, tantôt augmente
poids d'une manière à peine sensible, et tantôt
ıugmente point. Toujours est-il, qu'il est difficile de
ɔuver d'accord deux expériences sur six. Si on prépare
l'oxide bleu par voie humide en plongeant du zinc
ns une liqueur acide tenant en suspension de l'acide
ngstique, le produit n'est jamais exempt de cet acide, car
xide de couleur cuivreuse, qui se forme dans le même
nps que l'oxide bleu, étant très peu stable, passe de
ite à l'état d'acide. En faisant arriver de l'hydrogène
: sur de l'acide tungstique, on obtient toujours un ré-
ltat douteux, faute de connaître le moment où il faut
rêter l'action de l'hydrogène; de manière que je pen-
is que, quel que fût le procédé employé, on obtien-
ait toujours, soit des mélanges d'oxide bleu et d'acide
ngstique, soit des mélanges d'oxide bleu et d'oxide
ngstique.

J'ai heureusement trouvé le moyen d'avoir un oxide
eu à composition constante et invariable. Je mets de

l'acide tungstique très pur, préparé par la calcination du persulfure de tungstène, dans une boule soufflée sur un tube de verre vert, dont le diamètre et l'épaisseur sont les mêmes que celles des tubes de verre vert à analyse organique; j'effile une des deux extrémités, je fais communiquer l'autre avec un appareil à gaz hydrogène sec et j'échauffe la boule avec une lampe ordinaire à alcool. De la vapeur d'eau se dégage, l'acide tungstique devient bleu et très homogène en l'examinant au microscope. Le dégagement de la vapeur d'eau une fois arrêté, on peut chauffer avec la même lampe indéfiniment, il n'y aura ni eau dégagée, ni changement de couleur.

Voyant que l'action prolongée de l'hydrogène et de la chaleur telle que la peut donner une lampe ordinaire à alcool, produit une réaction qui a des limites, j'ai cherché à vérifier si ces limites sont constantes, soit sur divers acides tungstiques préparés par différens procédés, soit par des expériences successivement répétées. Le résultat de mes expériences a toujours été invariable toutes les fois que l'expérience a été faite dans les mêmes circonstances.

Je ferai remarquer qu'en échauffant en présence de l'air atmosphérique la boule de verre contenant l'oxide bleu, celui-ci se change de nouveau en acide tungstique, de façon qu'on peut, dans la même expérience, constater la diminution de poids qu'éprouve l'acide tungstique en se réduisant à l'état d'oxide bleu, et l'augmentation de poids qu'éprouve le même oxide bleu en se convertissant en acide tungstique.

Il serait inutile de donner les chiffres de toutes les expériences que j'ai faites avec l'acide tungstique préparé par différens procédés; je me bornerai seulement à don-

ner ceux que j'ai obtenus pour l'acide tungstique tiré du persulfure de tungstène.

		Acide tungstique.	Après l'action de l'hydrogène.	Perte pour cent.	Acide tungstique reproduit.
I.	gram.	1,984	1,924	3,024	1,984
II.	»	1,563	1,515	3,071	1,563
III.	»	1,891	1,830	3,067	1,890
IV.	»	1,276	1,237	3,054	1,275

La moyenne de la perte de l'oxigène est de 3,054 pour cent d'acide tungstique dans sa réduction à l'état d'oxide bleu par l'hydrogène. D'après cette diminution, cent parties d'oxide bleu sont composées de 82,28 tungstène, 17,72 oxigène : composition qui, exprimée en atomes, donne la formule $W^2 O^5$:

Tungstène........	82,56
Oxigène..........	17,44
	100,00

Ainsi on a pour les combinaisons oxigénées de tungstène la série 2 . 2 1/2 . 3.

Que l'oxide bleu composé de cette manière soit vraiment un oxide, ou bien une combinaison d'acide et d'oxide tungstique, c'est ce que je n'ose pas décider. Quand même on parviendrait à décomposer cet oxide bleu en acide et en oxide tungstique, cela n'infirmerait nullement l'opinion que l'oxide bleu, tout en étant un véritable oxide, et non un sel basique, peut, par la seule action des moyens analytiques, donner naissance à des composés plus stables que lui. D'ailleurs, en comparant les propriétés de l'oxide bleu avec celles du protoxide,

je ne trouve pas qu'il y ait plus de raison de considérer l'oxide bleu comme un tungstate de tungstène, plutôt que comme un oxide intermédiaire. On n'objectera pas que l'oxide bleu ne donne pas de sels, car le protoxide n'en donne pas non plus.

Chlorures de tungstène.

Après H. Davy, qui avait remarqué que le chlore se combine avec le tungstène, M. Wöhler a fait connaître l'existence de plusieurs chlorures : il en a étudié les propriétés, mais il n'en a pas démontré par des analyses directes la composition atomistique.

Il existe trois chlorures : celui qu'on suppose correspondant au protoxide, un autre correspondant à l'acide, et un troisième qui, à cause du produit de sa réaction en contact avec l'eau, a été regardé comme correspondant aussi à l'acide; mais, ses caractères le séparant d'une manière fort remarquable du perchlorure, et on a toujou[illegible]s en doute son identité.

La marche que j'ai suivie pour faire l'analyse de ces trois chlorures a été très simple, et toujours la même. Comme je n'avais affaire qu'à des corps binaires, j'ai dosé un des élémens avec la plus grande précision, et l'autre je l'ai connu par différence. Le tungstène est celui des deux élémens que j'ai dosé directement en le calculant d'après la quantité d'acide tungstique obtenu en calcinant le produit solide de la décomposition du chlorure par l'eau.

On obtient le protochlorure en chauffant le tungstène métallique dans le chlore sec. Si on remplace le tungstène

métallique par du protoxide, on a le perchlorure. Le protosulfure de tungstène exposé à un courant de chlore sec donne le chlorure rouge. La marche de ces trois procédés est la même, sauf quelques petites modifications quand il s'agit du chlorure rouge.

Quant aux deux premiers chlorures, les chimistes ont toujours cru inutile de s'occuper de leur analyse directe. En effet, disent-ils, un chlorure métallique qui, par l'eau, se décompose et donne un oxide métallique sans que rien se dégage, doit être considéré en général comme un chlorure correspondant à l'oxide produit. Mais les chimistes ont toujours jugé intéressante l'analyse du chlorure rouge, ne fût-ce que pour constater s'il serait isomérique avec le perchlorure.

Si d'ailleurs j'ai fait l'analyse du protochlorure et du perchlorure, c'est que je me suis convaincu, en cherchant la composition du chlorure rouge, qu'en chimie il est facile de se tromper, malgré les apparences les plus positives; ensuite, parce que l'oxide de tungstène, qui résulte de la décomposition du protochlorure dans l'eau, sans être identique avec l'oxide bleu dont il simule en quelque sorte la ressemblance, est toujours plus oxigéné que le protoxide de tungstène. Je reviendrai sur cette remarque en parlant du chlorure rouge.

Maintenant, je me borne à donner le résultat de l'analyse du protochlorure et du perchlorure, réservant les détails pour l'instant où je parlerai de la composition du chlorure rouge. Du reste, la composition de ces deux chlorures est précisément la même qu'on leur avait supposée.

Protochlorure de tungstène.

		Matière.	Métal trouvé.	Chlore par diff.
I.	gram.	1,114	0,636	0,478
II.	»	0,917	0,524	0,393
III.	»	1,207	0,691	0,516

Ces chiffres amènent à la composition en centièmes :

Tungstène.........	57,61
Chlore............	42,39
	100,00

et à la formule $W\,Cl^2$, qui donne :

Tungstène.........	57,20
Chlore............	42,80
	100,00

Perchlorure de tungstène.

		Matière.	Métal trouvé.	Chlore par diff.
I.	gram.	1,370	0,640	0,730
II.	»	1,287	0,601	0,686
III.	»	1,225	0,572	0,653

La moyenne de ces trois expériences donne en centièmes :

Tungstène.........	46,72
Chlore............	53,28
	100,00

et la formule $W\,Cl^3$, d'après laquelle on a :

Tungstène.........	47,11
Chlore............	52,89
	100,00

Lorsqu'on met en contact avec de l'eau du chlorure rouge de tungstène, il se délite, dégage de la chaleur, et se change immédiatement en acide tungstique très pur. Comme il n'y a dégagement d'aucun gaz, on pourrait admettre que la composition de ce chlorure est analogue à la composition de l'acide tungstique. Mais il n'en est pas ainsi.

Je vais donner le procédé dont je me suis servi pour avoir ce chlorure rouge; ensuite je décrirai la marche que j'ai suivie pour en faire l'analyse.

En exposant à un courant de chlore sec du protosulfure de tungstène, on obtient le chlorure rouge de tungstène mêlé de perchlorure. J'ai profité de la plus grande volatilité du chlorure rouge, comparativement à celle des deux autres chlorures, pour l'avoir pur. J'ai fait arriver du chlore sec dans un tube où j'avais soufflé cinq boules successives, et qui avait une de ses extrémités effilée. La première des boules par laquelle arrivait le chlore contenait le protosulfure de tungstène, et était chauffée par une lampe à esprit de vin. L'appareil s'est rempli immédiatement d'une fumée blanche qui s'est condensée sous la forme d'un duvet blanc-jaunâtre; en chauffant l'appareil dans toute sa longueur, il en est sorti à l'état de vapeur, qui, en se condensant, est tombée en flocons blancs et très légers. Après cette réaction, il s'est formé du chlorure rouge mêlé de perchlorure, qui s'est condensé dans la seconde boule, et en partie dans la troisième. Sa formation a continué jusqu'à ce qu'il y ait eu apparition d'un liquide d'aspect oléagineux. En chauffant légèrement la seconde boule où il y avait le mélange de deux chlorures, la plus grande partie du

chlorure rouge mêlé avec une petite quantité de perchlorure s'est condensée dans la troisième ; de celle-ci, je l'ai fait passer par le même moyen dans la quatrième et ensuite dans la cinquième, où il s'est trouvé tout-à-fait débarrassé de perchlorure sous la forme de belles aiguilles d'un rouge très vif. A l'aide du chalumeau, j'ai détaché cette dernière boule, et, après l'avoir pesée, je l'ai introduite dans un flacon à large goulot contenant un peu d'eau : en secouant brusquement le flacon, j'ai brisé la boule, et le chlorure s'est changé à l'instant en acide tungstique. J'ai recueilli sur un filtre tant l'acide tungstique que les fragmens de la boule, que j'ai pesé après l'avoir lavé et calciné ; j'ai enlevé l'acide tungstique par de l'ammoniaque, et j'ai pesé le résidu formé par des fragmens de verre. La différence entre le poids collectif du verre et de l'acide tungstique, et le poids du verre seul, m'a donné le poids de l'acide tungstique, et conséquemment du tungstène. La différence entre le poids de la boule contenant le chlorure et le poids des fragmens de la boule m'a donné le poids du chlorure soumis à l'analyse.

Voici le résultat de trois analyses :

		I.	II.	III.
Poids de la boule contenant le chlorure	gr.	5,812	9,284	4,714
» » de l'acide tungstique et des fragmens de la boule		5,474	8,936	4,522
» » des fragmens de la boule		4,853	8,304	4,181
» » de l'acide tungstique		0,621	0,632	0,341
» » du chlorure analysé		0,959	0,980	0,533
» » du tungstène déduit de l'acide tungstique		0,490	0,504	0,272
» » du chlore obtenu par différence		0,469	0,476	0,261

:s deux premières analyses sont d'un accord éton-
, car l'une donne pour cent :

Tungstène........	51,61
Chlore...........	48,39
	100,00

ıutre donne pour cent :

Tungstène........	51,42
Chlore...........	48,58
	100,00

ortions qui amènent tout simplement à la formule
$\underline{Cl}^5$ = en centièmes :

Tungstène........	51,67
Chlore...........	48,33
	100,00

:oisième analyse donne pour cent :

Tungstène........	51,03
Chlore...........	48,97
	100,00

rence qui n'empêche pas d'en tirer la même formule
très petit excès de chlore près.

:s analyses nous donnent un chlorure qui, par sa
ıosition, est analogue à l'oxide bleu ; de sorte qu'on
e série de chlorures de tungstène égale à la série des
:s, savoir : $W\,\underline{Cl}^2$, $W\,\underline{Cl}^{2\,1/2}$, $W\,\underline{Cl}^3$.

ais de ces trois chlorures il n'y a que le perchlo-

rure qui justifie nettement son analyse par le produit de sa décomposition dans l'eau. Le protochlorure et le chlorure intermédiaire (c'est ainsi que j'appellerai le chlorure rouge), loin de donner des oxides analogues, donnent des oxides plus riches en oxigène. L'oxide bleu, qui résulte de la décomposition du protochlorure par l'eau, augmente par suite de la calcination, non pas de 7,229 pour cent comme cela devrait être s'il était du protoxide, mais tantôt de trois, tantôt de deux et demi; enfin son augmentation de poids est toujours moindre qu'elle ne serait si cet oxide bleu avait la même composition que le protoxide.

Voici le résultat de quatre expériences qui prouvent que l'augmentation de poids de cet oxide par la calcination est variable, il est vrai, mais toujours inférieure à l'augmentation qu'éprouverait le véritable protoxide.

	Poids de l'oxide bleu de la décomposition du protochlorure dans l'eau.	Poids après la calcination.	Augmentation de poids sur 100 part. d'oxide
I.	gram. 0,412	0,424	3,00
II.	0,576	0,590	2,45
III.	0,531	0,542	2,10
IV.	0,601	0,620	3,20

L'oxide bleu tel qu'on l'obtient par l'action de l'hydrogène sur l'acide tungstique doit augmenter par la calcination de 3,488 pour cent de matière.

On peut s'expliquer cette augmentation variable d'oxigène dans l'oxide produit par le protochlorure, en admettant que l'oxide obtenu de cette manière soit très instable, et que par son contact avec l'air atmosphérique il s'oxide, comme cela arrive à l'oxide tungstique

le couleur cuivreuse obtenu par voie humide. En effet, tant que l'oxide donné par le protochlorure n'est pas sec, on ne peut assurer, malgré son aspect bleuâtre, qu'il soit réellement plus oxigéné que le protoxide; mais il en est autrement pour le chlorure intermédiaire, ou chlorure rouge. D'après son analyse le produit de sa décomposition dans l'eau devrait être de l'oxide intermédiaire, et cependant on obtient immédiatement de l'acide tungstique, quoique la présence de l'air soit exclue. Je supposai d'abord qu'il y avait de l'eau décomposée; mais je me suis assuré qu'il n'y a pas d'hydrogène dégagé. Peut-être le chlore qui constitue l'atmosphère intérieure de la boule absorbe-t-il l'hydrogène à l'état naissant de l'eau qui se décomposerait, ou bien l'air, qui est mêlé toujours avec l'eau, même distillée, en serait-il la cause? J'ai cassé sous le mercure une des extrémités effilées d'une boule contenant du chlorure rouge, j'en ai fait sortir tout le chlore gazeux qu'elle contenait, et l'ai poussée ensuite dans une éprouvette où il y avait de l'eau distillée tout récemment bouillie. Le chlorure au contact de l'eau s'est changé à l'instant en acide tungstique. Je pensai aussi que, lors de la décomposition de ce chlorure, il se formait un hydrochlorate de chlorure soluble; mais j'ai examiné le liquide séparé du produit solide de la décomposition du chlorure, et je n'ai trouvé que de l'acide hydrochlorique. D'ailleurs je ne pourrais douter de l'analyse, car elle est très simple, et n'offre aucune difficulté. Au surplus on ne pourrait douter d'un résultat, lorsqu'il se produit constamment, et d'un manière si positive, quoiqu'on ait agi sur des produits préparés en différentes occa-

sions. De mon côté j'ai épuisé tout ce que mon esprit m'a suggéré pour découvrir la cause de cette anomalie. Je laisse à d'autres chimistes plus habiles l'explication d'un phénomène que je ne puis que signaler. La composition du chlorure intermédiaire fait donc naître et les mêmes questions, et par conséquent les mêmes hypothèses que l'oxide bleu. Est-ce vraiment un chlorure direct, ou bien une combinaison de protochlorure et de perchlorure? La formation de ce chlorure peut être conçue théoriquement de la manière suivante :

Que l'on suppose trois molécules de protosulfure de tungstène. Une de ces molécules se changera en protochlorure par l'action du chlore; et son soufre se fixera sur les deux autres en les transformant en persulfure, qui à son tour se convertira en perchlorure. On aurait de cette manière une molécule de protochlorure et deux de perchlorure, qui peuvent donner naissance à une molécule de chlorure intermédiaire, une autre de perchlorure restant libre. En effet la formation du chlorure intermédiaire est toujours accompagnée de perchlorure.

Cette théorie peut être exprimée par l'égalité suivante :

Perchlorure.		Protochlorure.		Chlorure intermédiaire.		Perchlorure.
$2\,W\underline{Cl}^3$	+	$W\underline{Cl}^2$	=	$W^2\underline{Cl}^5$	+	$W\underline{Cl}^3$

Composé d'oxide de tungstène et d'oxide de sodium.

Deux considérations m'ont décidé à faire l'analyse de ce produit, qui, d'après Wôhler, est composé de protoxide de tungstène et d'oxide de sodium. La première

est que, dans une analyse, on ne peut doser par différence un des élémens que lorsqu'on n'a aucun doute sur les quantités trouvées des autres, et il me semble que dans l'analyse donnée par M. Wöhler la soude est dosée par différence; la proportion de l'oxigène qui se trouve dans la matière analysée, n'étant pas bien démontrée. L'autre considération est que je ne puis m'expliquer comment par l'action de l'hydrogène sur le bitungstate de soude il y aurait formation d'un corps composé de 2 atomes de protoxide de tungstène et d'un atome d'oxide de sodium, et dans le même temps formation de tungstate neutre de soude. En effet, si par 4 atomes d'hydrogène on soustrait 2 atomes d'oxigène à un atome de bitungstate de soude, on a justement 2 atomes de protoxide de tungstène et 1 atome d'oxide de sodium, ce qui représente d'après Wöhler la composition de ce corps : et cependant la formation du tungstate neutre de soude est un des résultats inévitables de l'action de l'hydrogène sur le bitungstate de soude. La marche suivie par M. Wöhler est au dessus de toute observation, et je l'ai adoptée entièrement avec cette différence que j'ai cherché le poids de la soude que M. Wöhler a évalué par soustraction. L'accord qui existe (comme je le montrerai plus tard) entre les résultats des expériences analytiques faites par nous deux me fait croire que si M. Wöhler avait aussi cherché à connaître par expérience la quantité de la soude, il serait arrivé comme moi à la même conséquence.

La manière dont cette matière se comporte avec le chlore ne laisse pas de doute qu'elle ne soit composée de tungstène, de sodium et d'oxigène; et c'est d'après

cette conviction et la formation d'une quantité remarquable d'acide tungstique lors de l'action du chlore, que M. Wöhler a supposé que les trois élémens sont combinés entre eux sous la forme d'oxide de tungstène et d'oxide de sodium. Cette constitution moléculaire adoptée, rien de plus logique que de faire l'analyse comme M. Wöhler l'a faite; car, en admettant que la matière à analyser soit composée de deux oxides, il suffit de connaître la quantité d'un des deux oxides pour avoir l'analyse complète. La matière que j'ai analysée a été préparée par le procédé indiqué par M. Wöhler même. C'est un courant d'hydrogène sec sur du bitungstate de soude à la chaleur rouge. Comme il se forme du tungstate neutre de soude que les lavages ne peuvent enlever, j'ai pris toutes les précautions indiquées pour avoir un produit très pur, et doué de tous les caractères qui lui sont attribués.

Voici les détails de l'analyse dont la marche, je le répète, est la même qui a été suivie par M. Wöhler.

Tous les chiffres représentent la moyenne de trois expériences.

0,861 gr. de matière ont été chauffés avec du soufre dans un creuset de porcelaine fermé. Après la fusion, la matière avait un aspect gris-noirâtre comme celui du protosulfure de tungstène, et pesait 0,970 gr. (La différence entre l'augmentation de poids que je viens d'indiquer et celle trouvée par Wöhler est de 0,002 gr.).

J'ai traité cette matière par l'eau régale, évaporé jusqu'à siccité, délayé dans l'eau et filtré. Ce qui est resté sur le filtre, après avoir été calciné, pesait 0,802 grammes. Cette quantité d'acide tungstique équivaut à

6,33 gr. de tungstène métallique pour cent de matière analysée. (Le tungstène métallique de l'acide tungstique trouvé par Wöhler équivaut à 73,7 gr. pour cent). Maintenant Wöhler, qui a considéré l'acide tungstique trouvé dans son analyse comme représentant 86,2 d'oxide de tungstène, calcule la soude par différence, et nécessairement en trouve 13,8 d'où la formule $\dot{\ddot{W}}^2 \dot{S}o$, ou :

Oxide de tungstène...	87,81
Oxide de sodium.....	12,19
	100,00

Moi, au contraire, j'ai dosé la soude à l'état de sulfate, et pour cela j'ai desséché le liquide que j'avais séparé de l'acide tungstique, et j'en ai calciné le résidu sans oublier les précautions d'usage pour détruire le bisulfate, si par hasard il y en avait. Le produit de cette calcination a été 0,159 gr. de sulfate de soude, qui correspondent à 0,052 gr. de sodium, ou bien à 6,030 gr. de sodium pour cent parties de matière analysée.

En résumant les chiffres obtenus par l'expérience, et en représentant l'oxigène par la différence, on retrouvera les 0,861 gr. de matière employée.

				Trouvé.			Calculé.	
Acide tungstique..	0,802	= tungstène	0,640	74,33	=	W^3	3549,600	74,878
Sulfate de soude...	0,159	= sodium..	0,052	6,03	=	SO	290,897	6,136
Oxigène par différ.	»	= oxigène .	0,169	19,64	=	O_9	900,000	18,986
			0,861	100,00			4740,497	100,000

Il y a un petit excès d'oxigène, ce qui tient à ce que toute la perte est tombée sur l'oxigène qui a été dosé par différence.

Si de la formule empirique ($So \cdot W^3 O^9$) on passe à la formule rationnelle, comme on ne peut supposer un composé d'acide tungstique et de sodium, il faudra adopter une des deux formules suivantes :

$$\dddot{W}^2 \ddot{W} So,$$

$$W^2 O^5 + W O^3, So O.$$

qui représentent ou une combinaison d'oxide intermédiaire et de tungstate de soude, ce qui est peu probable, ou bien un tungstate d'oxide de tungstène et de sodium. On peut aussi considérer ce tungstate comme un sel sesquibasique ; car le rapport qui existe entre l'oxigène de l'acide et l'oxigène des bases est : : 3 : 1 $\frac{1}{2}$, tandis que dans les tungstates neutres ce rapport est : : 3 : 1.

Il y a un moyen de contrôler l'analyse en dosant la quantité d'eau qui se forme lors de l'action de l'hydrogène sur le bitungstate de soude. La formule à laquelle je suis arrivé par mon analyse ne diffère de la formule de la matière soumise à l'action de l'hydrogène que par 1 atome de tungstate neutre de soude et 1 atome d'oxigène, qui est enlevé par l'hydrogène comme cela est prouvé par cette égalité :

$$2\,\ddot{W}^2 So = \dddot{W}^2 \ddot{W} So + \dddot{W} So + O.$$

Or, si l'analyse est exacte, il faut que le bitungstate de soude qu'on soumet à l'action de l'hydrogène diminue de poids proportionnellement à l'oxigène qui se transforme en eau. De plus il faut qu'il existe une coïncidence exacte entre l'eau produite et l'oxigène disparu.

J'ai préparé du bitungstate de soude en versant de

l'acide tungstique dans le tungstate de soude en fusion, sans arriver au point où il refuse de se dissoudre. De cette manière j'ai obtenu un mélange de bitungstate et de tungstate de soude. Par l'eau bouillante j'ai séparé le tungstate neutre, et le bitungstate est resté sous la forme de paillettes blanches, grasses au toucher et insolubles dans l'eau. Il était essentiel que le bitungstate de soude ne contînt pas d'acide tungstique libre, car celui-ci étant réduit à son tour par l'hydrogène, il aurait augmenté la quantité d'eau produite et faussé tous les calculs. Une quantité connue de bitungstate de soude a été placée dans une boule de verre pesée. Cette boule était en communication d'un côté avec un appareil à hydrogène sec, de l'autre côté avec un tube à chlorure de calcium dont je connaissais le poids.

Première expérience.

2,508 gr. de bitungstate de soude ont laissé après l'action de l'hydrogène 2,468 gr. Le sel a donc perdu 0,040 gr. d'oxigène. L'augmentation du poids du chlorure de calcium est égale à 0,046 gr., ce qui correspond à 0,040 gr. d'oxigène.

Différence trouvée.	Différence calculée.
0,040	0,038

Deuxième expérience.

4,624 gr. de bitungstate de soude ont laissé après l'action de l'hydrogène 4,552 gr. Le sel a donc perdu 0,072 gr. d'oxigène. L'augmentation du poids du chlo-

rure de calcium est égale à 0,083 gr., ce qui correspond à 0,073 gr. d'oxigène.

Différence trouvée.	Différence calculée.
0,072	0,069

Les différences qui existent entre les résultats trouvés et les résultats calculés sont si légères qu'on ne peut douter que ces deux expériences ne confirment l'analyse.

On conclut de ces expériences :

1° Qu'il existe un oxide de tungstène à proportions intermédiaires entre le protoxide et l'acide, de sorte que la série des composés oxigénés de tungstène peut être représentée dans l'ordre suivant : 2, 2 $\frac{1}{2}$, 3.

2° Qu'il existe également un chlorure de tungstène intermédiaire entre le protochlorure et le perchlorure, et par conséquent la série des chlorures du tungstène est analogue à la série des oxides.

3° Que la composition du protochlorure et du perchlorure de tungstène est telle qu'on l'avait supposée.

4° Que le produit de l'action de l'hydrogène sur le bitungstate de soude n'est pas une combinaison d'oxide de tungstène et d'oxide de sodium, mais bien un tungstate de soude et de tungstène.

Lettre de M. Fournet à M. Arago sur les Modifications que certaines Roches ont subies par l'Action d'autres Roches.

Lyon, 10 novembre 1834.

Permettez-moi de vous communiquer quelques faits relatifs aux phénomènes géologiques et chimiques dont vous avez récemment entretenu l'Académie des Sciences; j'ai lieu d'espérer qu'ils ne seront pas dépourvus de cet intérêt qui s'attache actuellement à toutes les grandes questions de l'histoire du globe.

Depuis que la théorie du feu central a été confirmée par les travaux modernes, ils paraissent susceptibles d'une solution si simple, qu'il est étonnant que les chimistes n'aient pas encore porté spécialement leurs vues de ce côté. Du moment, en effet, que l'on considère le globe terrestre comme une masse dont les diverses parties ont successivement subi l'action de la chaleur, il faut aussi concevoir, comme conséquence naturelle, une série de phénomènes chimiques, tels que la calcination, la fusion, la vaporisation, la cémentation, etc., etc.

De nouvelles combinaisons ont dû s'effectuer par la réaction des élémens d'une roche plutonique sur ceux d'une roche sédimentaire, ou bien ceux-ci, sans se charger d'aucun principe nouveau, ont pu se grouper différem-

ment entre eux, et la roche qui résulte de leur ensem
a pu prendre des aspects totalement différens, suiv
que la cristallisation qui a suivi leur refroidissement a
eu le temps de se développer plus ou moins parfa
ment. Il en est résulté qu'une roche de schiste argile
par exemple, a pu devenir ou une roche chlorite
ou micacée, ou une amphibole schistoïde, suivan
mode de groupement affecté par les élémens primi
Dans ce cas, en un mot, la roche ramollie peut être
similée à une dissolution saline qui, par le refroidi
ment, se partage d'une part en cristaux, et de l'autre
eau-mère ou en magma, qui empâte les cristaux. N
avons des exemples nombreux de cette circonstance
environs de Lyon, dans les districts métallifères
Chessy et de St.-Bel.

Dans cet ensemble de faits chimiques, la dolom
tion des roches calcaires, par suite de leur combinai
avec le carbonate maguésien sous les influences pluto
ques, n'est qu'un cas tout-à-fait particulier parmi
autres nombreuses modifications des roches. Comme
n'est pas ici le cas d'en embrasser le cadre complet
ne parlerai que des phénomènes que je range dans
catégories suivantes, savoir : la silicification, la do
misation, la feldspathisation et la métallification.

La silicification des roches calcaires s'observe surt
au contact des granits et de certains porphyres. Il
existe un bel exemple aux environs de Roderen, près
Colmar. Un banc calcaire de la formation du musch
kalk, redressé par un granit porphyroïde, y a été co
plétement silicifié; on y retrouve, d'après les obser

tions de M. Voltz, les principaux fossiles de ce terrain, tels que les entroques et l'encrinites liliiformis, qui ont éprouvé la même action chimique. Et il ne s'agit pas ici d'un exemple qu'on puisse attribuer à un dépôt aqueux; la masse possède, en effet, complètement l'apparence si caractéristique du quartz néopètre, qui se trouve toujours là où des actions chimiques énergiques se font remarquer. Le quartz est d'ailleurs très caverneux; ses vacuoles sont tapissées de chaux fluatée et de baryte sulfatée, et il est quelquefois pétri de galène. Il faut donc admettre que c'est sous l'influence des émanations du granit, roche dans laquelle la silice domine, que la masse calcaire a été modifiée après son dépôt, en vertu d'un échange de principes; car comment supposer que les eaux, qui ici auraient déposé de la silice, aient pu déposer du calcaire muschelkalk un peu plus loin, et comment admettre encore que les mêmes animaux qui ont vécu dans ce dernier liquide aient pu subsister dans des dissolutions siliceuses?

Ce même phénomène s'est reproduit de l'autre côté du Rhin, à Badenweiller, encore immédiatement contre le granit de la Forêt-Noire, et à Tœplitz, où il a été produit par l'action d'un porphyre sur la craie; ici le quartz renferme des pointes d'oursin, des pectinites, des mytulites, des venulites, etc. Certaines arkoses de M. de Bonnard n'ont pas d'autre origine qu'une silicification pareille et elles en fournissent les exemples les plus ordinaires.

Parmi les faits qui prouvent le phénomène de la dolomisation encore mieux que la connexion des mélaphy-

res et des dolomies, je crois ne devoir rappeler que
qui ont été signalés par MM. Verneuil et Kergorl
vérifiés au mois d'octobre dernier par MM. de Bo
Élie de Beaumont. Ces géologues ont trouvé à Gerc
des polypiers inclus dans la dolomie, et qui étaient
mêmes passés à cet état; or, les polypiers ne séc
que du calcaire à peu près pur, et le changeme
calcaire en dolomie est ici de toute évidence, pui
un peu plus loin, dans le calcaire qui forme le p
gement de la masse dolomisée, on retrouve les pol
à l'état calcaire et parfaitement conservés, tandis
où la masse a été modifiée en dolomie la majeure
de leur texture intérieure a disparu; il y a donc enc
une action analogue à celle du cas précédent, e
reste qu'à trouver le mode de transport des mol
magnésiennes. On peut le concevoir de divers
nières, parmi lesquelles je ferai ressortir la sui
en me basant sur quelques considérations prélimi

D'abord, l'intégrité extérieure des fossiles dol
prouve que la roche n'a pas subi de fusion; d'un
côté, leur texture intérieure étant modifiée, on c
que la roche a pu avoir été soumise à un simple
lissement, en vertu duquel la combinaison du c
avec la magnésie a été favorisée. Ce ramollissem
parfait n'a pas exigé d'ailleurs une température au
cessive qu'on pourrait le supposer au premier a
car on sait, d'après les belles recherches de M. Be
que la fusibilité des substances salines est singuliè
favorisée par leur association, parce qu'il tend à
mer dans cette circonstance des sels doubles très fu

Les carbonates calcaires se ramollissent donc plus facilement en présence du carbonate de magnésie, et ce ramollissement favorise un genre d'action qui me paraît avoir joué un rôle beaucoup plus fréquent dans la nature qu'on ne l'a supposé jusqu'à présent, c'est la cémentation; c'est en vertu de celle-ci que l'on peut concevoir que le carbonate magnésien a pénétré insensiblement dans le centre des masses calcaires, de même que le carbone pénètre dans l'intérieur des barres de fer sans les déformer. Le fer métallique n'est d'ailleurs pas le seul exemple connu de ce genre d'action; la magnésie caustique elle-même nous en offre un exemple non moins frappant. Il suffit, en effet, de calciner une masse de *magnesia alba* dans un creuset d'une terre un peu ferrugineuse, pour voir l'oxide de fer se séparer d'avec l'argile du creuset et se porter jusqu'au centre de la masse de magnésie dont il altère la blancheur.

Je pourrais citer d'autres exemples analogues, mais ceux-ci suffisent pour prouver que, toutes les fois qu'il y a une certaine affinité entre diverses substances, elles s'associent, indépendamment de l'état de solidité plus ou moins complet qu'elles peuvent avoir possédé au moment de l'action chimique en question.

Si l'on niait la possibilité de ce ramollissement du calcaire, je pourrais présenter un exemple qui paraîtra aux géologues aussi singulier qu'inattendu, car il a lieu sur une roche qui offre tous les caractères les plus tranchés d'un dépôt aqueux et avec les modifications les moins sensibles. Cette roche, de formation très moderne, est le nagelfluhe des bords du lac de Genève; elle

est composée, comme l'on sait, de fragmens siliceux et calcaires cimentés de diverses manières. Au premier aspect rien n'y démontre une action ignée. Cependant si l'on examine la roche en question avec attention, on voit que les parties anguleuses des cailloux siliceux ont fréquemment enfoncé leurs pointes obtuses dans les cailloux calcaires au point d'y laisser une empreinte aussi nette que pourrait le faire un cachet sur de la cire. Je possède dans ma collection plusieurs échantillons qui prouvent clairement ce fait, et je les dois à un de mes amis, M. le docteur Lortet de Lyon, qui en a fait la découverte dans un voyage récent.

Voyons maintenant des exemples de la métallisation.

J'ai déjà observé dans mon travail sur les filons, que presque toutes les régions métallifères sont caractérisées par une émission de roches ignées qui ont fortement disloqué le terrain et l'ont par conséquent disposé à se prêter à l'infiltration des masses métalliques. Mais aucune de ces roches n'est plus fréquemment accompagnée de métaux, que le porphyre quartzifère, et il semble en général, que si la dolomisation a eu lieu sous l'influence des porphyres pyroxéniques, la métallisation, de son côté, a été le résultat le plus ordinaire de l'éruption des porphyres quartzifères.

Aucune contrée n'est plus propre à l'étude de ce phénomène, que celle de Chessy et de Saint-Bel; et si la suite de ma lettre laissait quelques doutes, je pourrai vous soumettre des plans et des coupes géologiques exactes, levées sur une étendue considérable de travaux souterrains qui aplaniraient toutes les difficultés; les

ıits sont du reste tellement simples et se répètent si nvariablement à Chessy comme à Saint-Bel, que je rois qu'une description sommaire suffira pour les deux ocalités.

La formation dominante dans la contrée se compose les schistes anciens remaniés de diverses manières à tel point que leur stratification en est quelquefois oblitérée; mais, en général, elle est très régulière, excepté dans les points où sont sortis les porphyres quartzifères qui les ont disloqués et surtout plissés d'une manière remarquable.

C'est immédiatement en contact avec les porphyres quartzifères que se sont fait jour les sulfures de fer et de cuivre qui se sont épanchés entre les feuillets du terrain schisteux, où ils se trouvent en filons solides et extrêmement compactes. Il ne doit donc rester aucun doute sur la relation intime qui existe ici entre les porphyres et les masses métalliques; mais si l'on se bornait à ce simple aperçu, on n'aurait encore qu'une très faible idée des phénomènes qui se sont passés dans ces circonstances.

En effet, les schistes qui partout ailleurs dans la contrée sont colorés en vert par le protoxide de fer, ou en gris par le carbone comme les ardoises ordinaires, et dont la cohésion est en général très forte, ont au contraire, dans le voisinage des masses métalliques, perdu à la fois et leur couleur et une partie de leur dureté : il n'en reste que des feuillets blancs souvent friables; phénomènes qui dénotent qu'ils ont été le siége d'une action chimique qui les a dénaturés. En effet, en les exa-

minant de près, on voit que ces schistes sont eux-mêmes imprégnés de pyrite, et cela sur une très grande épaisseur (50 à 100 mètres).

Quand l'imprégnation des pyrites s'est opérée d'une manière puissante, la partie pierreuse de la roche schisteuse disparaît presque complétement, bien que l'ensemble de la masse conserve l'apparence de sa structure primitive, puisque toutes ces masses pyritisées sont rubannées dans le sens de la stratification. D'ailleurs, en les traitant par l'eau régale pour enlever les sulfures, on obtient pour résidu l'éponge pierreuse qui avait absorbé le métal. Dans les circonstances où l'imprégnation a été moindre, la roche conserve son caractère pierreux et la pyrite n'y paraît plus qu'en grains disséminés çà et là plus ou moins abondamment.

C'est faute d'avoir distingué les schistes pyritisés d'avec les masses de pyrite qui ont produit la pyritisation, que mes prédécesseurs se sont fourvoyés dans la recherche des filons en se promenant au hasard dans les schistes.

Ce qui prouve bien d'ailleurs que ces pyrites d'imprégnation ne sont pas contemporaines aux schistes, c'est qu'elles abondent davantage auprès des masses de pyrites en filons, et ces dernières sont si évidemment postérieures à l'ensemble du terrain, qu'elles l'ont plissé et contourné en zig-zag aussi violemment que les masses de porphyre quartzifère.

Nous sommes donc forcés d'admettre que c'est sous l'influence des masses pyriteuses que le terrain a été

décoloré et pyritisé à son tour; reste à concevoir comment le phénomène a pu s'opérer.

Or, on sait depuis long-temps que divers sulfures métalliques jouissent de la propriété de filtrer au travers des pores de l'argile et en général des matières terreuses. Le sulfure de plomb manifeste même cette propriété à un si haut degré, qu'il suffit de le fondre dans un creuset de terre pour le perdre entièrement, et quand on casse le creuset, on trouve que sa pâte est complétement métallisée par le sulfure. Cette expérience est si facile à répéter, que je crois inutile de vous en envoyer des échantillons; et elle nous fournit, selon moi, l'explication la plus simple du phénomène que présentent les terrains métallisés de Chessy.

La décoloration de la roche a été la conséquence de sa pyritisation, puisque les divers oxides de fer qui agissaient comme principe colorant se sont sulfurés eux-mêmes sous l'influence du soufre des pyrites; et ce qui le prouverait au besoin, c'est qu'il y a dans l'ensemble des sulfures un défaut de soufre qui se manifeste par la présence des pyrites magnétiques qui se trouvent disséminées au milieu des autres sulfures, et ces dernières contiennent moins de soufre que les autres.

Passons maintenant aux phénomènes de feldspathisation. Ils ont encore eu lieu ici sous l'influence des porphyres quartzifères, mais seulement dans les parties où les métaux n'ont pas pu jouer leur rôle.

Les faits les plus ordinaires qui se soient manifestés au contact immédiat des porphyres et des schistes, sont

une fusion réciproque ; en sorte qu'à mesure qu'on s'approche des points de jonction des deux formations, on voit les schistes s'infiltrer de plus en plus de la substance porphyrique dont ils acquièrent toute la dureté, qui, en se combinant avec la tenacité schisteuse, rendent le percement de ces roches extrêmement pénible pour les mineurs.

Les feuillets schisteux, quoique intimement soudés à la pâte du porphyre, s'en distinguent cependant toujours par leur nuance foncée, et il résulte de l'ensemble des dispositions zonaires ou en mailles tricotées, dans lesquelles règnent alternativement des bandes rouges et vertes qui se ramifient dans tous les sens en conservant cependant en grand une allure générale qui est celle des autres schistes non modifiés de la contrée.

Tels sont les phénomènes qui se manifestent au contact immédiat et à peu de distance ; mais si l'on s'éloigne un peu des masses porphyriques, les marques de la fusion sont moins prononcées, les feuillets des schistes deviennent de plus en plus évidens, et finalement ces derniers reprennent complétement leur structure ardoisée.

Or, c'est dans la partie intermédiaire de ce passage que l'on observe le mieux les phénomènes de la feldspathisation ; en effet, l'opération s'y étant faite plus tranquillement, au lieu de la confusion dont nous avons parlé précédemment, on voit au contraire des cristaux de feldspath plus ou moins nombreux et réguliers, s'isoler entre les lamelles schisteuses qui se replient

autour d'eux. En même temps, la matière charbonneuse qui colorait les schistes primitifs en gris, s'est séparée aussi de son côté sous forme de petites écailles de graphite. Il a donc fallu, pour que tous ces phénomènes aient eu lieu, que la roche se soit simplement ramollie sans éprouver la fusion complète, et c'est en vertu de ce ramollissement qu'elle a pu absorber par une sorte de cémentation les parties feldspathiques.

Je n'ai pas eu la prétention de reproduire ces phénomènes d'une manière absolument identique à ce qu'on voit dans la nature, car je connais trop bien les divers genres de difficultés qui s'attachent à la cristallisation artificielle du feldspath; mais il est possible d'imiter exactement ce qui s'est passé ici en se servant d'une substance qui cristallise facilement par refroidissement, et qui n'ait d'ailleurs pas une trop grande tendance à se combiner avec la matière du schiste. Le sel marin m'a paru très propice pour mon expérience. En effet, en le fondant avec des fragments d'ardoise, à une température insuffisante pour fondre complétement ces derniers, ils se sont exfoliés légèrement, et après le refroidissement j'ai retrouvé entre leurs feuillets contournés, les cristaux du chlorure dont les facettes se distinguaient nettement comme les lamelles feldspathiques dans les échantillons naturels. Dans cette fusion, tout le sel a filtré au travers des pores du creuset qui en était tout imprégné; en outre, une partie du fer contenu dans la roche s'est isolé sous forme de paillettes de fer oligiste qui recouvraient le tout.

Tels sont les principaux faits chimiques dont je dési-

vers (1), et l'on ne tint compte que des saisons chaudes.

§ II. La cause qui semble s'être offerte la première est la distance du soleil à la terre dans ces saisons antipodes.

L'hémisphère austral étant dans son été plus près du soleil que le boréal dans le sien, fut jugé le plus chaud par quelques physiciens, en particulier par Mairan.

§ III. A peu près dans le même temps, Æpinus remarquant que le boréal jouit environ huit jours des rayons du soleil d'été de plus que l'austral, s'en tint à cette cause et crut en conséquence que le boréal devait avoir quelque supériorité de chaleur.

§ IV. Vers la fin de ce même siècle, il fut reconnu 1° que ces deux causes (la distance du soleil et la durée de sa présence) agissaient ensemble, 2° en sens contraire, 3° soumises à la même loi de variation ; en sorte qu'un rayon élémentaire, chargé de chaleur en raison *inverse* du carré de la distance, se trouve en abonder d'autre part précisément dans le même rapport *direct*, en vertu du ralentissement qui prolonge pour lui la présence du soleil. D'où il suit que la terre, dans son mouvement elliptique, reçoit du soleil des rayons de chaleur proportionnés à l'angle qu'elle décrit ou à son anomalie vraie.

Il est donc certain que chacun des deux hémisphères

---

(1) Négligence (si c'en est une) d'autant plus facile à réparer que si l'on tombait d'accord sur le rapport de la moyenne de chaleur des saisons chaudes aux saisons froides, il ne s'agirait plus que de conformer les résultats à ce rapport. Aussi a-t-on continué l'usage de cette abstraction, généralement sous-entendue dans ce qui va suivre.

çoit annuellement du soleil une même quantité de
aleur (1).

§ V. Cette conclusion légitime parut en autoriser une
atre qui semblait presque n'en pas différer, et dont je
ois maintenant m'occuper.

§ VI. Lorsque deux corps, semblables à tous égards,
nt été exposés à la même source de chaleur dans des
irconstances toutes pareilles, on ne peut pas affirmer
u'après l'extinction de la source depuis un temps fini
es corps seront au même degré de chaleur, à moins
'être assuré qu'ils auront été constamment exposés aux
nêmes causes de refroidissement. Cette condition, évi-
emment requise, fut aisément oubliée à une époque
ù la théorie du rayonnement n'avait pas été peut-être
uffisamment étudiée. Si c'est un oubli, il faut le réparer,
t de manière ou d'autre, après avoir fait le compte de
a chaleur reçue par chaque hémisphère, il faut faire
elui de la chaleur perdue par chacun d'eux, ou de leur
efroidissement.

§ VII. Le refroidissement de la terre dans l'espace
ide (ou même si l'on veut dans un éther immense) ne
eut être qu'un rayonnement. Cette cause exerce son ac-
ion à l'instant même où le calorique venu du soleil a
énétré dans la surface de notre planète. Transportons-
ous au delà et suivons ce double mouvement du calo-
ique à une époque plus ou moins postérieure à son
ntrée. Fixons, pour cette époque, le moment auquel
'hémisphère austral cessera de participer à l'irradiation

(1) Voir l'appendice, article 1.

solaire, c'est-à-dire, huit jours avant celle où le boréal s'arrêtera (1).

§ VIII. Partant de notre premier résultat (§ IV), nous savons qu'à cet instant l'austral a acquis toute la chaleur qu'il doit recevoir du soleil dans le cours de ses saisons chaudes, et que cette quantité de chaleur acquise est précisément la même que celle qu'aura reçue l'hémisphère boréal huit jours après.

On peut donc distinguer, dans cette chaleur australe, deux parties; l'une égale à celle qu'a reçue le boréal, et l'autre égale à celle qu'il recevra pendant la durée des huit jours qu'il a de plus à circuler. C'est une conséquence évidente du théorème que nous venons de rappeler; savoir, de l'égalité des chaleurs reçues du soleil pendant que l'un et l'autre hémisphères ont décrit 180° d'anomalie vraie.

§ IX. De ces deux parties de la chaleur australe, l'une, étant égale à la boréale et reçue en même temps par les deux hémisphères, ne peut avoir produit aucune différence entre leurs deux rayonnemens; mais l'autre partie n'ayant dans le boréal rien qui lui corresponde (2),

---

(1) On comprend que nous supposons les deux hémisphères séparés, comme le seraient deux planètes distinctes, partant en même temps et décrivant leur orbite d'été dans les circonstances données et suffisamment énoncées, faisant abstraction de toute autre. Il est inutile de parler ici des rayons réfléchis ou des lois de l'émission, et de faire observer que l'on peut accumuler sur un rayon élémentaire des effets produits dans des instans immédiatement successifs.

(2) A la même époque, au périhélie; car à l'aphélie, dans les saisons froides, c'est l'inverse. — Il ne faut pas oublier que nous parlons exclusivement des saisons chaudes.

présente dans l'été austral un rayonnement de toute cette quantité. Ainsi l'austral est plus appauvri que le boréal de toute la valeur du rayonnement dû à l'excès de durée de la circulation de celui-ci.

§ X. Que reste-t-il maintenant à faire, si ce n'est d'apprécier cet accroissement de chaleur relative de l'hémisphère boréal ? — C'est après avoir réclamé (1), sur ce point et sur toute la question dont il fait partie, l'aide des savans, que je la réclame encore. Tout le sujet de la distribution de la chaleur solaire à la surface de la terre étant lié à plusieurs autres d'un grand intérêt dans l'astronomie, la géologie, la physique, se divise nécessairement en plusieurs sections que le génie embrasse d'un coup d'œil, et dont chacune devient l'objet d'une étude spéciale. Le fruit de ce dernier travail, borné mais indispensable, est de modifier des assertions, de réparer des omissions, de prévenir quelques méprises. Ainsi sur l'énoncé ou sur l'application d'un théorème astronomique un savant astronome s'est vu contraint de modifier l'emploi qu'en a fait un grand géologue (§ XVI). On rencontre quelquefois dans de très bons ouvrages

(1) Du calorique rayonnant, 1809, *avertissement*, et déjà en présentant quelques propositions sous des formes de démonstrations diverses. J'en reproduirai une à cause de sa grande simplicité. Tant que la source hâtive coule, le corps qui la reçoit est celui qui rayonne le plus. Et depuis l'extinction de cette source jusqu'à celle de la source tardive, il rayonne autant, ou plus, ou moins que l'autre corps. S'il rayonne autant ou plus, il est évident que sa perte est plus grande, et s'il rayonne moins, il est un instant où sa chaleur interne est moindre. Or il n'acquiert rien. Donc cette chaleur interne se maintiendra moindre constamment, et entre autres, elle arrivera moindre à l'époque indiquée. *Recherches sur la chaleur*, p. 131; Paris, 1792.

des passages où semble se manifester une sorte d'oubl
des lois du rayonnement, où ce mouvement du caloriqu
figure comme propre à la nuit et étranger au jour
où l'on réserve à l'hiver celui qui émane annuellement d
la terre, etc. Ces négligences proviennent sans doute d
l'extension donnée à des vues aussi variées que vaste
qui absorbent l'attention et ne lui permettent pas de soi-
gner les détails. En s'attachant à la discussion d'un seu
point d'une question compliquée, on arrivera à la solu-
tion avec plus de sûreté.

Un petit nombre de physiciens éminens, parmi les-
quels je me félicite de pouvoir placer le nom de Hum-
boldt, ont accordé quelque attention à l'effet du rayon-
nement dans la production du froid austral. Plus sou-
vent cette question n'a pas été traitée séparément, mais
comprise comme accessoire dans la question générale
de la chaleur solaire.

Ce n'est pas uniquement en vue de la question du
froid austral que j'insiste sur celle du rayonnement en
excès de l'un des hémisphères. L'examen de l'effet pro-
duit par ce mouvement du calorique conduirait à re-
connaître avec un nouveau degré de précision quelques
lois du rayonnement, en particulier de celui de la terre,
de sa quantité relative à diverses températures, etc.; lois
dont déjà d'habiles physiciens se sont occupés, mais qui
semblent attendre de nouvelles recherches (1). C'est dans
l'espérance de les obtenir, que j'ai borné exclusivement

(1) Par exemple, celle d'où dépend l'excès d'échauffement comp[aré]
à celui que donne la simple proportion à la chaleur interne : est
assez clairement expliqué ?

mon sujet à une cause de refroidissement. C'est après l'avoir étudiée, que l'on pourra l'apprécier et déterminer la part qu'elle peut avoir dans l'effet qu'atteste l'observation. Au moins on ne manquera pas de reconnaître que la cause dont je me suis occupé, active ou insignifiante, est jusqu'ici celle des causes astronomiques qui est le plus à la portée de nos moyens d'appréciation actuels. Et quant à la question plus générale dont celle du rayonnement fait partie, on n'oubliera plus que dès long-temps c'est de refroidissement qu'il s'agit et non de la quantité de chaleur reçue du soleil par la terre sur ses deux hémisphères.

§ XI. Supposons maintenant que l'on trouve en résultat qu'il faut tenir compte de l'élément du rayonnement dans la question de la chaleur solaire et de l'échauffement qu'elle produit, on en discutera les suites.

Dans la succession des années, il y aura sans doute quelque accumulation de chaleur boréale. Dès la deuxième année, le restant de la première s'ajoutera à la chaleur produite par la deuxième, mais celle-ci sera d'un moindre effet que la précédente, 1° parce qu'elle sera comparée à une quantité déjà accrue ; 2° parce que l'accroissement précédent a produit un rayonnement en pure perte pour l'hémisphère boréal : ainsi d'année en année la chaleur boréale doit croître, mais ses accroissemens doivent aller en diminuant.

§ XII. Quelle en sera la limite ou le dernier terme?

Cette limite ne semble pouvoir être atteinte que par une suite d'accroissemens de plus en plus insensibles, sans jamais arriver au terme qui produirait l'égalité ri-

généreuse de chaleur interne et permanente entre les deux hémisphères.

§ XIII. Il ne serait pas sans intérêt, ni peut-être fort difficile de convertir cette discussion en une question immédiate de fait et d'expérience : il ne s'agirait que d'exposer deux corps, semblables à tous égards, à une même source de chaleur plus hâtive pour l'un que pour l'autre. Il faudrait sans doute beaucoup de soin et d'adresse pour assimiler les circonstances, en particulier celles de refroidissement. Je me défie trop de mes moyens en ce genre, pour faire une telle tentative ; il me serait agréable de la voir réalisée avec plus d'espérance de succès.

§ XIV. Je finirai par faire remarquer que le phénomène dont il s'agit peut être représenté jusqu'à un certain point et popularisé en transportant la question à des quantités différentes de la chaleur. C'est peu la peine d'entrer dans plus de détails, d'autant plus que l'effet du rayonnement dont il s'agit finira peut-être par se perdre dans la question générale du froid austral, et que la discussion de celle-ci ne donnant pas elle-même des résultats très considérables, laissera l'observation prononcer à peu près seule. Il me semble que c'est ainsi qu'elle a été envisagée par des savans du premier ordre. Je doute cependant encore que ce soit après un examen rigoureux de l'influence du rayonnement austral pendant sa période d'échauffement en excès, qu'il ait été passé sous silence.

APPENDICE

Contenant quelques rapprochemens et quelques citations.

ARTICLE I.

§ XV. *Diverses formes données au théorème relatif à la compensation de deux causes astronomiques qui influent sur la répartition de la chaleur solaire aux deux hémisphères* (N. *et* S.) *de la terre.*

I. Lambert. Pyrométrie, § cccLxxviii.

La quantité de chaleur que la terre ou en général une planète reçoit du soleil croît proportionnellement à l'anomalie vraie.

II. Benedict Prevost (1), cité dans mes Recherches sur la Chaleur (1792), § lxxv. — Du Calorique rayonnant (1809), § cclxxvi, note § 1.

La lumière solaire qui parvient à la terre est égale, dans toute partie égale de l'écliptique parcourue, en non, en temps égal.

III. Sir John Herschel, Treatise of astronomy, London (1833), chap. V, §§ cxiii, etc.

L'intensité de la chaleur qui émane du soleil est en raison inverse du carré de la distance au centre. Mais c'est dans cette même proportion que la vitesse angu-

---

(1) Ben. Prevost a démontré ce théorème sans avoir eu connaissance de l'ouvrage de Lambert. Il me communiqua sa démonstration à la fin de l'année 1791.

laire de la terre autour du soleil varie. Donc la quantité de chaleur solaire reçue par la terre dans un instant, varie exactement dans la même proportion que la vitesse angulaire, c'est-à-dire, comme l'accroissement instantané de longitude, d'où il suit que d'égales quantités de chaleur sont reçues du soleil par la terre à son passage autour de lui par des angles égaux, dans quelque partie de l'ellipse que ces angles soient placés (1).

ARTICLE II.

§ XVI. *Deux écrits de Sir J. Herschel où les mouvemens de la chaleur solaire sont discutés.*

§ I. **Treatise of astronomy, London, 1833, chap. V, §§ 113, etc.**

Ce traité d'astronomie ayant été traduit par un savant professeur, et presque aussi répandu en France qu'en Angleterre, je dois me borner à faire remarquer ce qui peut avoir quelque rapport au sujet très particulier dont je m'occupe.

Après avoir établi par le raisonnement indiqué ci-dessus (appendice, art. I), que les deux hémisphères (A et B) reçoivent du soleil d'égales quantités de chaleur, il en tire la conséquence suivante : « Sans la

(1) En rapprochant ces expressions d'une même proposition, notre but est uniquement d'en constater l'identité. Les rédactions sont assorties à l'objet particulier que chaque auteur avait en vue, et toute comparaison à cet égard serait non seulement inutile, mais d'autant plus déplacée que pour présenter brièvement en traduction la troisième, il a fallu user de quelque liberté.

Les démonstrations données par ces auteurs sont aisément accessibles.

compensation qui a lieu entre les deux causes indiquées, l'hémisphère austral aurait des étés plus chauds et des hivers plus froids; le boréal jouirait d'une espèce de printemps perpétuel. Puis, mettant en parallèle les faits et la théorie, il ajoute : « Cette inégalité n'a pas lieu. Une distribution égale et impartiale (1) de chaleur est accordée aux deux hémisphères. »

Cette remarque, comme on voit, se rapporte aux saisons, non à l'échauffement moyen des hémisphères.

II. Le chapitre de *l'astronomie* de sir J. Herschel, dont je viens d'indiquer l'objet, renvoie à un mémoire précédent pour certains développemens. Comme ce mémoire fait partie d'une savante collection et n'existe pas en traduction, je n'ai pas cru devoir me contenter d'en donner un simple extrait. Je le reproduis en entier sous ce chef (2).

§ XVII. *Geological Transactions*, 1832.

XVII. *On the astronomical causes which may influence geological phenomena. — Sur les causes astronomiques qui peuvent avoir quelque influence sur les phénomènes géologiques;* par Herschel (Sir John). *Lu le* 15 *décembre* 1830.

Quoique l'objet le plus immédiat des géologues, dans l'état actuel de la science, soit plutôt de recueillir des faits et d'en tirer des conséquences aussi indépendantes

---

(1) Cette épithète, qui n'ajoute rien à l'égalité, ne peut pas aisément s'appliquer aux causes finales, du moins pour la chaleur moyenne; car quelque inégalité à cet égard pourrait offrir des avantages. (*Trad.*)

(2) Ainsi non seulement le texte mais les notes sont toutes de l'auteur, à l'exception de celle qui est marquée de l'abréviation *Trad.* — Traducteur.

de la théorie qu'il est possible, si toutefois la théorie se borne à signaler l'influence de causes dont l'existence est connue, pour modifier l'état général de notre globe, et si elle nous conduit à estimer l'étendue de leur action, on peut l'envisager comme utile et comme rendant à la science un service réel. Elle tend ainsi à un certain point à diminuer la complication des problèmes dont on cherche la solution, ou du moins à les réduire à leurs vraies difficultés en montrant quelle partie de ces problèmes peut ou ne peut pas s'expliquer par des principes connus; circonscrivant ainsi le champ de nos recherches, et dirigeant les efforts des savans futurs vers la découverte de causes d'une autre nature.

Cette considération m'a conduit, non sans quelque hésitation, à offrir à cette société des vues encore peu développées touchant l'explication d'une partie au moins de ce grand phénomène géologique, la différence des climats actuels de quelques vastes régions, peut-être même de toutes, et de ceux que les restes organiques découverts dans les couches souterraines du globe nous conduisent à croire avoir existé jadis durant de très longues périodes de temps. Les ingénieuses tentatives faites dernièrement pour expliquer ce fait remarquable, tout en attestant l'importance que les géologues y attachent, semblent indiquer qu'il ne faut pas désespérer d'obtenir sur ce sujet des résultats dignes de confiance, et que par conséquent on ne doit pas envisager comme inutile une recherche qui a pour objet de mettre en vue l'action des causes dont l'influence est démontrée et sur lesquelles la question se réduit à déterminer la grandeur de cette influence.

Frappé de la beauté de ces révolutions géologiques, envisagées comme les effets réguliers et nécessaires de causes grandes et générales plutôt que d'une suite de convulsions et de catastrophes qui ne sont soumises à aucune loi et ne peuvent être réduites à aucun principe fixe, l'esprit, cédant à cette impression, se tourne naturellement vers ces immenses périodes dont l'existence dans le système planétaire est devenue familière à l'astronome attiré d'abord par l'analogie que lui offre une durée comparable aux longues périodes que la géologie observe, puis animé par l'espérance de découvrir dans les fluctuations auxquelles l'orbite de notre planète est assujétie quelque chose qui puisse rendre raison d'une partie au moins des événemens dont l'histoire géologique se compose.

Le soleil et la lune sont dans notre système les seuls corps dont l'influence puisse d'aucune façon affecter directement l'état de notre globe, *l'un et l'autre* par les marées, et *le premier* par sa chaleur. La marée, produite par l'un ou l'autre luminaire, est, comme on sait, inversement proportionnelle au cube de sa distance. De là résulte évidemment que toute approche considérable de la lune à la terre accroîtrait beaucoup les marées. Si, par exemple, la moyenne distance de la lune venait à diminuer seulement d'un dixième de sa grandeur actuelle, l'élévation et la chute moyenne des marées seraient accrues d'un bon tiers de ce qu'elles sont dans leur état présent, ce qui ajouterait beaucoup à l'action érosive qu'elles exercent sur les continens, aussi bien qu'à la force des eaux de l'Océan pour transporter les matériaux détachés de la terre.

La moyenne distance de la lune est actuellement décroissante et a été telle depuis les plus anciens temps, produisant le phénomène connu sous le nom d'*accélération du moyen mouvement de la lune*. Mais ce mouvement, qui est d'une extrême lenteur, Laplace a démontré qu'il ne pouvait jamais aller jusqu'au point où l'on avait supposé qu'il atteindrait; qu'à la fin d'une période d'une longueur énorme, il se changerait en accroissement; lequel pareillement ne parviendrait jamais à une grandeur qui pût opérer quelque changement considérable dans les rapports qui nous occupent en ce moment.

L'excentricité de l'orbite lunaire est aussi soumise à quelque fluctuation, et il est fort loin d'être prouvé que si nous portons nos regards en arrière, en remontant à des temps éloignés du nôtre de plusieurs millions d'années, ce mouvement d'accroissement n'a pas été essentiellement plus grand qu'à présent en conséquence de quelque inégalité périodique, ou de l'accumulation de plusieurs périodes pareilles. Or, si cela avait eu lieu, les marées, au périgée de la lune, auraient éprouvé un accroissement correspondant; mais il n'y a aucune raison de croire qu'aucune approche possible de la lune à la terre, provenant d'un accroissement d'excentricité dans son orbite, l'ait portée au dessous des deux tiers de sa distance périgée; supposition qui (bien que choisie à dessein comme sortant des bornes que la raison prescrit) n'aurait produit qu'une marée lunaire moindre que 3 fois celle d'aujourd'hui. Une telle marée atteinte d'une manière soudaine aurait suffi sans doute pour causer de grandes dévastations locales dans les estuaires et dans les canaux circonscrits, mais qui ne rendraient raison d'au-

cun des grands phénomènes diluviens, surtout si l'on considère que comme le changement s'opère graduellement, les phénomènes qui en dépendent doivent se modifier de même par gradations insensibles dans les formes qui en résultent et qui s'adaptent toujours aux circonstances : remarque qui peut s'appliquer à l'aspect général des côtes. Il ne paraît donc pas qu'aucune perturbation telle qu'on peut l'admettre dans l'action du soleil sur l'orbite lunaire ait pu influencer essentiellement l'état géologique de la terre.

Considérant ensuite les changemens produits dans l'orbite de la terre elle-même autour du soleil par l'action perturbatrice des planètes, ici il devient inutile de nous occuper de l'effet produit par les marées solaires, auxquelles le raisonnement précédent s'applique avec bien plus de force que dans le cas de l'orbite lunaire. Ce n'est donc que des variations dans la quantité de lumière et de chaleur reçue du soleil par la terre, que nous avons à nous occuper.

Les géomètres ayant démontré l'absolue invariabilité de la distance *moyenne* de la terre au soleil, il semble s'en suivre que la quantité moyenne annuelle de lumière et de chaleur reçue de ce luminaire par la terre devrait semblablement être invariable. Mais en considérant le sujet de plus près, on reconnaît que cette conséquence n'est pas légitime et qu'au contraire la quantité moyenne de la radiation solaire dépend de l'excentricité de l'orbite, et par conséquent est variable. Sans entrer ici dans aucune recherche géométrique, il suffit à mon but d'énoncer comme un théorème dont la démonstration n'exige pas des raisonnemens géométriques abstrus,

que *l'excentricité de l'orbite variant, la quantité totale de chaleur reçue du soleil par la terre dans une révolution est inversement proportionnelle au petit axe de l'orbite.*

Maintenant, puisque le grand axe (comme nous l'avons dit) est invariable, et qu'en conséquence la longueur absolue de l'année l'est aussi, il s'en suit que la quantité moyenne annuelle de la chaleur sera aussi dans la même raison inverse du petit axe. Ainsi nous voyons que la circonstance même qui, au premier aperçu, aurait paru démontrer la constance de la quantité de la chaleur solaire, forme un chaînon essentiel de la chaîne rigoureuse de raisonnemens qui prouve sa variabilité.

L'excentricité de l'orbite de la terre est actuellement décroissante et a été telle pendant une suite de siècles qui ont précédé les temps historiques. En conséquence l'ellipse est dans l'état qui l'approche du cercle, et par là même son petit axe croissant, la quantité annuelle de radiation solaire est à présent en état de décroissement.

Jusque-là tout s'accorde avec le témoignage de la géologie qui indique un refroidissement général de climat. Mais quand nous venons à considérer la quantité de diminution que l'excentricité doit être supposée avoir subie pour rendre compte de la variation qui a eu lieu, nous sommes conduits, avant tout, à reconnaître que, pour opérer dans le petit axe un accroissement sensible, il faut une diminution d'excentricité très considérable. C'est là un résultat purement géométrique qui sera rendu palpable par la table suivante ;

EXCENTRICITÉ.	PETIT AXE.	RÉCIPROQUE, ou chaleur reçue.
0,00	1,000	1,000
0,05	0,999	1,002
0,10	0,995	1,005
0,15	0,989	1,011
0,20	0,980	1,021
0,25	0,968	1,032
0,30	0,954	1,040

Il résulte de cette table, qu'une variation dans l'excentricité de l'orbite de la forme circulaire jusqu'à celle d'une ellipse dont l'excentricité serait le quart du grand axe ne produirait sur la moyenne annuelle de l'irradiation solaire qu'une variation de 3 pour 100; et cette variation a lieu dans la suite des excentricités planétaires, depuis celles de Pallas et de Junon jusqu'aux dernières dans cet ordre.

Je ne sache pas que la limite de l'accroissement d'excentricité de l'orbite terrestre ait jamais été déterminée. Qu'elle ait une limite, c'est ce qui a été prouvé d'une manière satisfaisante; mais le célèbre théorème de Laplace, que l'on cite communément pour démontrer qu'aucune des orbites planétaires ne peut dévier essentiellement de la forme circulaire (1), ne conduit à un tel résultat que dans le cas des grandes planètes prépondérantes Jupiter et Saturne; tandis que rien que l'on puisse déduire de ce théorème ne s'oppose à ce que l'orbite de la terre puisse devenir de plus en plus elliptique jusqu'au dernier terme.

(1) Mécanique céleste, livre II, n° 57, équation (u).

En l'absence de calculs qui, bien que praticables, n'ont, je crois, jamais été faits et ne présentent pas une légère entreprise, nous pouvons supposer comme possible que les excentricités des planètes, tant intérieures qu'extérieures (relativement à celle de la terre), ont été atteintes et seront atteintes de nouveau par celle de la terre elle-même. Il est facile de voir que de telles excentricités *existant*, ne peuvent pas être incompatibles avec la stabilité du système en général; et que par conséquent la question de la possibilité d'une telle grandeur dans le cas particulier de l'orbite terrestre doit dépendre des données propres à ce cas, et ne peut se déterminer qu'en exécutant les calculs auxquels j'ai fait allusion, en considérant les effets simultanés tout au moins des quatre planètes les plus influentes, Vénus, Mars, Jupiter, Saturne, *non seulement sur l'orbite de la terre*, mais encore sur celle de chacune des autres. Les principes de ce calcul sont exposés en détail dans l'article cité de l'ouvrage de Laplace. Mais avant d'entreprendre un travail si pénible, il est indispensable d'examiner quelle perspective d'utiles résultats pourra nous y engager.

Maintenant on voit au premier coup d'œil qu'on ne peut attendre pour résultat qu'une variation de 3 pour cent dans la moyenne annuelle de la radiation solaire, et que ce résultat dépendant d'une supposition extrême n'offre aucune probabilité de se réaliser. On pourrait dire en réponse, que l'effet de la chaleur solaire est de maintenir la température de la terre à sa surface à son degré moyen actuel, non au zéro de Fahrenheit ou de tout autre thermomètre, mais au dessus de la température des espaces célestes que n'atteint pas l'influence

u soleil. Or cette température peut devenir un objet e discussion. M. Fourier a considéré comme démontré qu'elle n'est pas fort inférieure à celle des régions polaires de notre globe. Mais cette détermination repose sur des argumens qui donnent lieu à une objection d'un grand poids. Si ces espaces sont réellement vides e matière, leur température, d'après la manière dont M. Fourier lui-même envisage ce sujet, ne peut être due qu'à la radiation des étoiles. Elle devrait donc être inférieure à celle de la radiation du soleil comme la lumière d'une nuit étoilée l'est au plus beau jour à midi; en d'autres termes, elle devrait être, à très peu près, une privation totale de chaleur (1), presque le *zéro absolu*, sur lequel il y a tant de différence dans les opinions, les uns le plaçant à 1000, d'autres à 5000° de Fahrenheit au dessous du point de congélation, et d'autres encore plus bas; estimations d'après lesquelles un pour cent sur la moyenne annuelle de radiation suffirait à produire un changement de climat tout-à-fait assorti aux demandes des géologues.

Sans tenter toutefois d'entrer plus avant dans les difficultés embarrassantes que présente ce sujet, et qui sont bien plus grandes qu'elles ne le paraissent au premier

(1) Le rapport de la lumière du soleil à celle de la lune a été évalué par Bouguer de 300000 à 1. Si nous estimons l'éclairement de la pleine-lune 100 fois plus grand que celui d'une belle nuit étoilée, supposition bien modérée, il en résultera le rapport de 30000000 à 1 pour l'éclairement du soleil comparé à celui de toutes les étoiles de notre hémisphère; par conséquent de 15000000 à 1 pour le rapport de l'échauffement du soleil à celui que produiraient toutes les étoiles réunies des deux hémisphères.

coup d'œil, considérons ensuite, non les effets
mais les extrêmes que l'on pourrait attendre d'un
tion d'excentricité sur les climats, l'été et l'hiv
certaines régions particulières de la terre à sa su
sous l'empire de circonstances favorables à la di
de ces effets entre eux. Ici on verra, si je ne me
une étendue de variation que nous n'hésiteron
admettre comme possible (au moins provisoire
capable de produire, dans les climats, de gran
versités, et pouvant opérer pendant de longues p
pour adoucir ou pour exagérer la différence de
rature de l'hiver et de l'été, de manière à p
alternativement, dans une même latitude de l
l'autre hémisphère, un printemps perpétuel, ou
cissitudes extrêmes d'un été brûlant et d'un rig
hiver. Pour comprendre ces effets, prenons
extrême d'une orbite aussi excentrique que celle
non ou de Pallas, pour lesquelles les plus grande
plus petites distances du soleil sont entre elles co
est à 3, et par conséquent les rayonnemens à c
tances comme 25 à 9, ou à très peu près comme 3
Afin de concevoir quels seraient les effets extrê
cette grande variation de chaleur reçue à différent
ques de la même année, supposons, en nous plaça
notre latitude, que le lieu du périgée coïncide
solstice d'été. En ce cas, la différence de temp
entre l'été et l'hiver serait accrue au même degré
dans la première de ces deux saisons, trois solei
tigus étaient à un même point du ciel, tandis qu'il
aurait qu'un dans la seconde. Et si, au contraire, l
gée se trouvait placé au solstice d'hiver, nos mois

combinés pour échauffer nos hivers, lutteraient avec avantage contre la brièveté des jours et de l'obliquité des rayons, et porteraient l'été dans les mois d'hiver.

La diminution d'excentricité actuelle est si lente, que le passage d'un état de l'orbite telle que nous l'avons supposée à celui où il est à présent dans sa forme presque circulaire, exigerait plus de 600000 ans, en supposant la marche du changement uniforme. Mais cette uniformité n'aurait pas lieu; près du maximum, la variation serait encore plus lente, et à ce point, pendant une période de 10000 ans, aucun des changemens dont nous parlons ne deviendrait perceptible.

Maintenant, en adoptant l'idée très ingénieuse de M. Lyal (1), cette lenteur suffirait à raison de l'effet combiné de la précession des équinoxes et du mouvement des apsides de l'orbite elle-même, pour transporter le périgée de l'été à l'hiver et pour opérer ainsi le passage d'un climat à l'autre dans un espace de temps assez grand pour opérer un changement essentiel dans les caractères botaniques d'un même pays.

---

(1) *Principes de géologie*, p. 110. M. Lyal, toutefois, en mentionnant l'excès de huit jours dans la durée de la présence du soleil dans l'hémisphère boréal de plus que dans l'austral, comme produisant un excès de lumière et de chaleur annuellement reçu par l'un des hémisphères de plus que par l'autre, paraît avoir mal compris l'effet du mouvement elliptique dans le passage ici cité; puisque l'on peut démontrer que, quelle que soit l'ellipticité de l'orbite de la terre, les deux hémisphères doivent recevoir des quantités absolues égales de lumière et de chaleur dans le cours d'une année; la proximité du soleil au périgée compensant exactement l'effet de son mouvement plus rapide. Cela résulte d'un théorème fort simple que l'on peut énoncer ainsi : La quantité de chaleur reçue du soleil par la terre pendant qu'elle décrit

La supposition faite ci-dessus est un extrême, mais il n'est pas démontré que cet extrême soit impossible. Et si même une simple approche de cet état de choses se trouve possible, les résultats en seraient les mêmes à un degré mitigé. Mais si, en exécutant les calculs, on trouve que les limites de l'excentricité de l'orbite terrestre sont réellement étroites, et si, à la suite d'une pleine discussion de la question difficile et délicate de l'effet actuel de la radiation solaire, on reconnaît que la température moyenne, aussi bien que la température extrême de nos climats, n'en peut pas être affectée; il sera tout au moins satisfaisant d'apprendre que les causes des phénomènes en question doivent être cherchées ailleurs que dans les rapports de notre planète avec le système auquel elle appartient, puisqu'il ne paraît pas qu'il existe aucune connexion concevable entre ces rapports et les faits de la géologie que ceux que nous avons énumérés; l'obliquité de l'elliptique étant, comme nous le savons, contenue dans des limites trop étroites pour que ses variations aient aucune influence sensible.

Signé J. F. W. Herschel.

---

une partie de son orbite, est proportionnelle à l'angle décrit autour du centre du soleil. En sorte que, si l'orbite est divisée en deux parties par une ligne droite, tirée *en une direction quelconque* par le centre du soleil, les chaleurs reçues en décrivant les deux segmens inégaux de l'ellipse ainsi produits seront égales.

ARTICLE III.

Résumé de l'opinion de M. Poisson sur la question générale.

Je crois devoir placer ici le court résumé de l'opinion d'un savant, qui fera sans doute autorité, bien qu'il ne détache pas le rayonnement des autres élémens dont la question se compose et qu'il paraisse disposé, comme ceux que j'ai cités ci-dessus (§ XIII), à s'en rapporter finalement à l'observation immédiate.

§ XVII. *Annales de Chimie et de Physique*, tome LIX, mai 1835, p. 71. — *Théorie mathématique de la chaleur*, par S. D. Poisson (1).

Voici tout ce que je trouve dans cet extrait sur le froid austral.

« D'après un théorème dû à Lambert, la totalité de la chaleur solaire qui tombe sur la terre est la même pendant les différentes saisons malgré l'inégalité de leurs longueurs, qui se trouve compensée par celle des distances du soleil à la terre. Cette quantité de chaleur varie en raison inverse du paramètre de l'ellipse décrite par la terre; elle varie aussi avec l'obliquité de l'écliptique; mais il ne paraît pas que ces variations puissent jamais produire aucun effet considérable sur la chaleur du globe. Les quantités de chaleur solaire qui tombent dans des temps égaux sur les deux hémisphères sont à peu près égales; mais à raison de l'état différent de leurs surfaces, ces quantités sont absorbées en des proportions

(1) Cet extrait est de M. Poisson, puisqu'il commence ainsi : L'ouvrage que je publie aujourd'hui, etc.

différentes, et la faculté d'absorber les rayons du soleil croissant dans un plus grand rapport que le pouvoir rayonnant, qui est lui-même plus grand pour la terre ferme que pour les eaux de la mer, on en conclut que la température moyenne de notre hémisphère, où la terre ferme est en plus grande proportion, doit être supérieure à celle de l'hémisphère austral ; ce qui est conforme aux observations. »

Note sur les Chlorure, Brômure et Iodure d'Aldehydène ;

Par M. Aug. Laurent.

Dans un mémoire sur les combinaisons de l'hydrogène bicarboné avec le chlore, le brôme et l'iode, M. V. Regnault cite l'expérience suivante :

« Du brômure d'aldehydène condensé ($C^8 H^6 + Br^2$)
« a été mêlé avec du brôme, dans une ampoule, que
« l'on a fermée ensuite. Cette ampoule est restée exposée
« au soleil plusieurs jours, après quoi on l'a cassée. Il
« s'est dégagé au moment de la rupture, des vapeurs
« acides, abondantes, probablement d'acide hydrobrô-
« mique.... La liqueur qu'elle renfermait présentait
« une ressemblance parfaite avec l'hydrocarbure de
« brôme ($C^8 H^8 + Br^4$). Pour m'assurer de l'identité,
« j'ai soumis la petite quantité de liquide, lavée et des-
« séchée aussi bien que possible, à l'analyse, qui a
« donné :

Carbone.......	9,377
Hydrogène.....	1,304
Brôme........	89,319
	100,000

Ces quantités sont bien entre elles dans le rapport de $C^2 H^2$; mais elles sont toutes les deux trop faibles pour donner l'hydrocarbure de brôme. Quoi qu'il en soit, je crois que l'on peut admettre que le brôme, en agissant sur le brômure d'aldehydène, produit de l'hydrocarbure de brôme et de l'acide hydrobromique. »

Il m'est impossible de concevoir comment le brôme, n enlevant de l'hydrogène au brômure d'aldehydène, ourrait donner de l'hydrocarbure de brôme, qui renrme plus d'hydrogène que lui.

Dans un mémoire que j'ai publié sur les combinaisons e la naphtaline, j'ai fait voir qu'elles renfermaient utes des radicaux à 28 équivalens, et j'ai donné en ême temps un tableau comparé des combinaisons de naphtaline et de l'hydrogène bicarboné, en annonçant ue l'analogie me conduisait à admettre qu'on pourrait otenir avec ce dernier, de nouvelles combinaisons semables à celles de la naphtaline.

Dans un autre mémoire, j'ai tiré la conclusion suinte : Toutes les fois que le chlore, le brôme, etc., exercent une action déshydrogénante sur un hydrogène rboné, l'hydrogène enlevé est remplacé par un équilent de chlore ou de brôme, et il se forme en même mps de l'acide hydrochlorique ou hydrobrômique, qui

tantôt se dégage, tantôt reste combiné avec le nouveau radical formé.

Appliquons ces idées au brômure d'aldehydène, et voyons ce qui doit arriver lorsqu'on le traite par le brôme :

$C^3 H^6 Br^2 + Br^4$ doit donner $C^3 H^4 Br^4 + H^2 Br^2$ et $H^2 Br^2$ peut ou se dégager ou rester combiné avec le nouveau radical à 8 équivalens $C^8 H^4 Br^4$.

$C^8 H^6 Br^2 + Br^8$ peut donner $C^8 H^2 Br^6 + H^4 Br^4$ et $H^4 Br^4$ peut ou se dégager ou rester combiné avec le nouveau radical à 8 équivalens.

On a donc quatre combinaisons possibles :

$$C^8 H^4 Br^4,$$
$$C^8 H^4 Br^4 + H^2 Br^2,$$
$$C^8 H^2 Br^6,$$
$$C^8 H^2 Br^6 + H^4 Br^4.$$

En traduisant l'analyse de M. V. Regnault en formule, on a $C^8 H^4 Br^4 + H^2 Br^2$.

	Calculé.	Trouvé.
C^8......	9,28	9,377
H^6......	1,13	1,304
Br^6......	89,59	89,319
	100,00	100,000

Il est impossible de trouver deux analyses qui s'accordent aussi bien.

Il resterait maintenant à expliquer le dégagement de l'acide hydrobrômique. On le pourrait en admettant qu'un excès de brôme ait pu donner un peu de $C^8 H^2 Br^6$. Si on traduit cette formule en nombres, on obtient :

C^8	9,35
H^2	0,35
Br^6..........	90,30

Cette analyse ne diffère que de 1 centième de la précédente. On conçoit facilement qu'un dixième de cette dernière substance mêlée avec la première, ne dérange pas l'analyse de celle-ci.

Il est permis d'espérer qu'un jour on réalisera le tableau suivant :

1.	$C^8 H^8$	Ethérène.
2.	$C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$	Hydrochlorate de chloréthérase.
3.	$C^8 H^6 Cl^2$	Chloréthérase.
4.	$C^8 H^4 Cl^4 + H^2 Cl^2$	Hydrochlorate de chloréthérèse.
5.	$C^8 H^4 Cl^4$	Chloréthérèse.
6.	$C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2$	Hydrochlorate de chloréthérise.
7.	$C^8 H^2 Cl^6$	Chloréthérise.
8.	$C^8 Cl^8 + H^2 Cl^2$	Hydrochlorate de chloréthérose.
9.	$C^8 Cl^8 + H^4 Cl^4$	Chloroforme.
10.	$C^8 Cl^8$	Chloréthérose (chlorure de carbone).

Le n° 5 pourrait s'obtenir en traitant le n° 4 par la potasse.

Le n° 6 avec le n° 5 et le chlore.

Le n° 7 avec le n° 6 et la potasse.

Le n° 8 avec le n° 7 et le chlore.

Le n° 9 avec le n° 5 et le chlore en excès.

M. Regnault ajoute qu'il se propose de revenir sur cette réaction. Personne assurément n'attend avec plus d'anxiété que moi, le résultat de ses recherches.

Analyses diverses;

PAR MM. AUG. LAURENT ET CH. HOLMS.

Fer oxidulé artificiel.

La sole des fours à pudler, de Châtillon sur Seine, est un mélange de silicate de fer, de protoxide et peroxide de fer. En la brisant, on y rencontre quelquefois des espèces de géodes, dont la partie inférieure seule est tapissée de cristaux parfaitement réguliers. Ceux-ci détachés avec soin ont présenté tous les caractères du fer oxidulé naturel. Leur éclat, leur densité est la même. Ils offrent les mêmes variétés de forme, le tétraèdre régulier, l'octaèdre, l'octaèdre émarginé, le dodécaèdre rhomboïdal. Réduits en poudre, ils sont attaquables par l'acide hydrochlorique concentré, et laissent un faible résidu de silice en gelée.

Soumis à l'analyse, ils ont donné :

		Oxigène.	Rapport.
Peroxide de fer..	58	27,95	3
Protoxide......	35	5,92	1
		2,02	1
Silice..........	7	3,64	2
	100		

C'est par conséquent un mélange de 86 parties de fer oxidulé ($F^3 O^3 + FO$), et de 14 parties de bisilicate de protoxide de fer ($Si^2 O^3 + OF$).

Sa ressemblance parfaite avec le fer oxidulé naturel, est une nouvelle preuve de l'origine ignée des roches qui renferment ce dernier.

Albite de Chesterfield.

D'après une analyse de M. Stromeyer, ce minéral n'aurait pas la composition de l'albite ordinaire, et devrait former une espèce particulière. Comme nous en possédions un bel échantillon, dans lequel étaient disséminées quelques tourmalines roses et vertes, nous l'avons soumis à l'analyse, à l'aide de l'acide hydrofluorique (1); il a donné les résultats suivans :

		Oxig.	Rapport.
Silice...........	68,4	35,54	12
Alumine........	20,8	9,71	3
Fer et manganèse.	0,1	»	»
Chaux...........	0,2	»	»
Soude..........	10,5	2,69	1
	100,0		

Ce qui conduit à la formule $(3 Si^3 O^3 + Al^2 O^3) + (Si^3 O^3 + Q Na)$, qui est celle de l'albite ordinaire.

---

(1) Dans un mémoire publié par l'un de nous sur l'analyse des silicates alcalins, on a indiqué qu'il fallait se servir d'un tube de platine pour conduire les vapeurs d'acide hydrofluorique dans le creuset de platine. Depuis un an, M. Malagutti se sert tous les jours d'un tube en plomb sans y avoir trouvé d'inconvénient.

Minéral des laves du Vésuve.

Certaines laves du Vésuve sont régulièrement parsemées, comme un porphyre, de cristaux blancs, vitreux, regardés jusqu'à ce jour comme du feldspath. M. Élie de Beaumont, présumant qu'ils appartenaient au labradorite, nous en a remis un échantillon pour l'analyser.

Ces cristaux sont si friables et tellement engagés dans la lave, qu'il est impossible de les détacher sans entraîner de cette dernière; aussi l'analyse que nous en donnons ne doit être regardée que comme une approximation; mais suffisante pour justifier la prévision de M. Élie de Beaumont.

Ils renferment :

		Oxigène.	Rapport.
Silice	47,9	25,00	18
Alumine	34,0	15,90	12
Peroxide de fer	2,4	0,72	
Soude	5,4	1,39	1
Potasse	0,9	0,15	
Chaux	9,5	2,66	2
Magnésie	0,2	0,01	

Ce qui conduit à la formule :

$$12\, Si\, Al + 2\, Si^2\, Ca + Si^2\, Na.$$

M. Berzélius a admis pour formule du labradorite :

$$12\, Si\, Al + 3\, Si^3\, Ca + Si^3\, Na.$$

Si on remarque que les analyses du labradorite sont très anciennes, et que la dernière a été faite sur un échan-

illon impur, on verra que si les analyses ne suffisent pas pour donner une formule exacte de ces deux substances, elles peuvent cependant les rapprocher.

Cristallisation de l'oxide de zinc.

Il est à remarquer que, jusqu'à présent, on n'a pas encore rencontré d'oxides de la formule *O M* cristallisés, si ce n'est le protoxide de plomb qui a la forme d'un dodécaèdre, suivant M. Houton-Labillardière; mais on ne sait pas même s'il est régulier. Un échantillon d'oxide de zinc, recueilli dans les fentes des tuyaux de terre qui servent à la préparation du métal, nous a offert de petits cristaux microscopiques qui avaient la forme d'un prisme à 6 pans; mais nous n'avons pu déterminer les nodifications des bases : cette forme suffit pour faire oir qu'ils n'appartiennent pas au système cubique.

Dans les mêmes tuyaux, on rencontre du zinc métallique cristallisé en prismes, à base rhombe; et ce qui st assez singulier, ils renferment 3 à 4 pour 100 de er, tandis que l'oxide recueilli dans les mêmes tuyaux, donné des dissolutions qui n'ont pas même été colorées n bleu par le cyanure jaune de potassium.

Note sur un Procédé pour Amalgamer des plaques de Zinc;

PAR M. MASSON,
Ancien élève répétiteur à l'école normale.

Dans un de ses beaux mémoires sur l'électricité, M. Faraday annonce qu'il y a des avantages considérables à employer dans la pile de Volta des plaques de zinc amalgamées; mais ce physicien n'indique aucun moyen de produire facilement l'amalgamation. Désirant vérifier si dans tous les cas cette nouvelle constitution des élémens voltaïques est réellement préférable à l'ancienne, j'ai eu besoin de préparer une surface de plusieurs pieds carrés. J'ai mis en usage le procédé suivant aussi simple que rapide. Après avoir placé sur le zinc un peu de mercure, on verse sur le métal un mélange d'acide sulfurique et d'eau dans les proportions qui conviennent à la préparation de l'hydrogène, puis avec un petit tampon de linge on promène le mercure sur toute sa superficie. Celui-ci s'étend alors très facilement et l'amalgamation marche avec une grande promptitude; on a soin d'ajouter de temps en temps un peu d'acide dilué; ce dernier paraît agir en décapant le zinc, car en formant un circuit voltaïque à un seul élément l'opération ne marche ni mieux ni plus vite.

Dans un mémoire que j'ai présenté il y a quelques mois à l'Institut, sur les commotions produites par des cylindres électro-dynamiques, j'ai indiqué l'emploi de

caisses en plomb rectangulaires dans les piles à la Wollaston. Parmi plusieurs avantages incontestables, elles ont celui de précipiter le cuivre qui, avec des réservoirs en verre ou en grès, se porte sur le zinc; avec des plaques amalgamées, il sera nécessaire d'appliquer sur le fond des vases en plomb un vernis inattaquable par l'acide sulfurique étendu. Je ne doute pas qu'avec cette modification leur usage ne devienne universel dans les piles à la Wollaston.

JOURS.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à o°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	DU CIEL à midi.	à midi.
1	759,41	+ 7,4		760,23	+10,4		761,02	+10,3		763,32	+ 7,5		+10,5	+ 6,3	Nuageux.	N. fort.
2	764,75	+ 2,0		764,30	+ 6,7		763,22	+ 8,6		762,78	+ 3,4		+ 8,9	+ 0,8	Serein.	S. E.
3	760,81	+ 2,6		760,22	+ 6,2		759,29	+ 7,8		759,12	+ 5,0		+ 8,0	— 0,7	Couvert.	N. E.
4	758,82	+ 2,2		758,49	+ 4,1		757,77	+ 4,4		757,69	+ 3,5		+ 4,9	+ 1,3	Très nuageux.	E.
5	757,15	+ 3,0		756,20	+ 5,0		755,25	+ 5,3		754,19	+ 5,2		+ 5,7	+ 2,0	Très nuageux.	E.
6	753,65	+ 4,4		754,05	+ 4,5		754,61	+ 4,9		757,69	+ 2,8		+ 5,3	+ 3,9	Couvert.	O. N. O.
7	760,30	+ 4,1		760,19	+ 8,1		759,99	+ 8,1		759,99	+ 7,0		+ 8,8	+ 0,4	Couvert.	S. E.
8	756,91	+ 7,4		756,66	+10,3		756,17	+10,8		756,30	+ 7,6		+11,4	+ 5,8	Très nuageux.	S. O.
9	754,75	+ 5,2		756,74	+ 5,8		757,37	+ 5,8		760,13	+ 1,0		+ 5,8	+ 3,4	Couvert, brouillard.	N. O.
10	761,84	— 0,2		762,30	+ 0,2		762,56	+ 1,0		764,94	— 1,8		+ 1,0	— 1,6	Couvert.	N.
11	766,01	— 2,3		765,83	— 1,6		765,16	— 1,4		764,65	— 2,1		— 1,4	— 2,8	Couvert.	E. N. E.
12	758,72	+ 3,0		758,94	+ 3,2		759,01	+ 3,6		759,58	+ 2,0		+ 3,8	— 3,0	Nuageux, brouillard.	N. force moy.
13	763,05	+ 0,4		763,22	+ 1,2		763,35	+ 0,6		764,34	— 0,6		+ 1,2	— 0,6	Quelques éclaircies.	N. E.
14	762,52	— 1,2		761,09	— 0,4		759,62	+ 0,5		759,25	— 1,0		+ 0,5	— 5,2	Brouillard à l'horizon.	N. E.
15	757,31	+ 0,2		756,33	+ 3,2		755,53	+ 4,6		756,34	+ 2,6		+ 4,6	— 2,1	Quelques éclaircies.	N.
16	756,99	+ 0,2		757,13	+ 2,3		756,74	+ 3,5		757,39	+ 2,4		+ 3,5	— 0,9	Couvert, brouillard.	N.
17	757,01	+ 4,9		756,85	+ 6,9		756,50	+ 7,6		757,05	+ 6,4		+ 7,6	+ 3,4	Couvert.	O
18	756,50	+ 8,3		756,38	+10,9		755,91	+10,1		756,20	+ 9,2		+11,4	+ 5,7	Couvert, brouillard.	S. O.
19	758,76	+ 7,8		759,15	+11,0		759,04	+10,4		760,22	+ 5,2		+11,0	+ 7,5	Nuageux.	O.
20	760,47	+ 5,6		760,26	+ 9,0		759,58	+ 8,9		760,45	+ 3,3		+ 9,5	+ 3,1	Couvert, brouillard.	S. O.
21	761,51	+ 1,4		761,19	+ 6,9		760,53	+ 7,8		760,63	+ 7,0		+ 7,8	— 0,4	Nuageux.	S.
22	760,14	+ 4,2		759,36	+ 8,5		758,30	+ 8,3		758,25	+ 5,3		+ 8,9	+ 2,3	Nuageux.	S.
23	758,30	+ 3,8		757,70	+ 9,7		756,80	+11,4		757,49	+ 5,6		+11,6	+ 2,0	Serein.	S.
24	758,27	+ 6,4		758,12	+12,1		757,12	+13,4		757,16	+ 7,6		+13,7	+ 5,4	Serein.	S. E.
25	757,46	+ 5,8		757,03	+10,5		756,20	+11,6		754,89	+ 9,3		+12,3	+ 5,0	Nuageux.	E.
26	753,32	+11,6		751,07	+13,8		749,11	+15,4		748,51	+12,5		+16,0	+ 7,0	Nuageux.	S. S. E.
27	746,97	+11,3		745,54	+11,0		744,51	+11,2		745,01	+10,5		+12,6	+10,5	Pluie.	S.
28	745,85	+ 9,4		746,55	+11,6		747,64	+11,7		749,88	+ 8,7		+12,6	+ 8,2	Quelques éclaircies.	S. O. fort.
29	750,30	+ 8,4		745,79	+10,7		746,62	+11,4		743,78	+10,2		+11,5	+ 7,4	Quelques éclaircies.	S.
30	759,93	+10,5		740,08	+14,2		739,91	+14,5		743,24	+ 9,6		+14,5	+ 7,0	Couvert, brouillard.	S. E. fort.
1	758,84	+ 3,8		758,94	+ 5,1		758,72	+ 6,7		759,61	+ 4,3		+ 7,0	+ 2,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	759,73	+ 2,5		759,52	+ 4,6		759,04	+ 4,8		759,55	+ 2,7		+ 5,2	+ 0,5	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,619
3	753,20	+ 7,3		752,54	+10,9		751,67	+11,7		751,88	+ 8,6		+12,1	+ 5,4	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 3,296
	757,26	+ 4,5		757,00	+ 6,9		756,48	+ 7,7		757,01	+ 5,2		+ 8,1	+ 2,7	Moyennes du mois + 5,4.	

De l'Endosmose des Acides;

PAR M. DUTROCHET,

Membre de l'Académie des Sciences.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 19 octobre 1835.

Lorsque je fis mes premières expériences sur l'endosmose, expériences publiées en 1826 (1), je vis et j'annonçai que, dans ce phénomène, les acides offraient un mode d'action opposé à celui que présentaient les alcalis. La solution aqueuse de l'un quelconque de ces derniers étant séparée de l'eau pure par une membrane animale, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers la solution alcaline; il me parut que l'inverse avait lieu en employant un acide en remplacement de l'alcali; je revins sur cette assertion trop absolue en 1828 (2); je n'avais pas essayé l'action de beaucoup d'acides; en étendant mes recherches je vis que le vinaigre et les acides nitrique et hydrochlorique étant séparés de l'eau par un morceau de vessie, le courant d'endosmose était dirigé de l'eau vers l'acide. Quant aux acides sulfurique et hydrosulfurique il me parut qu'ils étaient complétement incapables de produire l'endosmose; je leur donnai en conséquence la qualification de liquides *inactifs* par rapport à l'endosmose. Ce langage métaphorique,

(1) L'agent immédiat du mouvement vital dévoilé, etc.
(2) Nouvelles recherches sur l'endosmose, etc.

introduit dans l'énoncé d'une théorie physique, annonçait suffisamment que la véritable théorie de ces phénomènes était encore loin d'être connue. Il fallait de nouvelles recherches, tant pour établir la certitude des faits observés, que pour les coordonner en théorie véritablement physique. Cependant j'ai négligé long-temps de m'en occuper. Les recherches récentes que je vais exposer ici révéleront une série de faits nouveaux fort importans sur la voie desquels je m'étais trouvé il y a six ans, et qui m'avaient échappé. Avant d'exposer ces nouvelles observations sur l'endosmose je crois qu'il est nécessaire que j'entre dans quelques explications sur le sens que j'attache à ce mot *endosmose ;* car il me paraît que ce sens n'a pas toujours été bien compris. Je commence par reproduire la définition que j'ai donnée précédemment de ce phénomène.

Lorsque deux liquides miscibles et hétérogènes sont séparés par une cloison à pores capillaires, ces deux liquides marchent l'un vers l'autre avec inégalité à travers des canaux capillaires de la cloison séparatrice. Il résulte de cette inégalité de marche que l'un des deux liquides reçoit de son voisin plus qu'il ne donne ; en sorte que son volume s'augmente sans cesse aux dépens du volume de ce liquide voisin. Il y a donc ici un courant fort et un contre-courant faible. J'ai donné le nom de *courant d'endosmose* au courant fort, et le nom de *courant d'exosmose* au contre-courant faible (1). L'en-

(1) J'ai dit ailleurs et je répète ici qu'il ne faut avoir aucun égard à la signification étymologique de ces expressions mal choisies, *endosmose* et *exosmose*, expressions que je ne conserve que parce qu'elles

osmose n'est donc, dans ma manière de voir, que existence, au travers d'un corps poreux, d'un courant fluide plus fort que le contre-courant qui lui est opposé, et produisant ainsi une accumulation de fluide à un des côtés de la cloison poreuse, côté qui est celui ers lequel marche le courant le plus fort. Cette accumulation de fluide produit nécessairement un effet dynamique; elle devient une force qui avait besoin d'être ésignée par un nom spécial, afin d'éviter les circonlocutions qui nuisent à la rapidité et à la clarté des idées. e nom est celui du courant qui produit l'accumulation a fluide, c'est le nom d'*endosmose*. Ce mot n'exprime onc point *la cause* du courant fort; il n'en exprime que

---

nt actuellement adoptées, et qu'ainsi il y aurait de l'inconvénient à s changer. Ces expressions n'entraînent point du tout les idées '*entrée* et de *sortie* que leur étymologie semble indiquer. Ainsi le urant d'*endosmose* ou le *courant fort* peut être dirigé tantôt du ehors d'un endosmomètre vers sa cavité, tantôt de cette même caté vers le dehors. Lorsque le courant d'endosmose est dirigé du ehors vers le dedans de l'endosmomètre, le liquide contenu dans ce ernier monte graduellement dans le tube au dessus du niveau du liuide extérieur. Lorsque le courant d'endosmose est dirigé du deans de l'endosmomètre vers le dehors, le liquide contenu dans cet strument s'abaisse graduellement dans le tube au dessous du niveau liquide extérieur dans lequel le tube aura été enfoncé jusqu'à l'enoit où le liquide intérieur aura été artificiellement élevé. On voit nsi qu'il y a deux manières opposées de faire les expériences d'ensmose; suivant la position que l'on donne aux deux liquides que pare la cloison perméable, on fait monter le liquide contenu dans ndosmomètre au dessus du niveau du liquide extérieur, ou on le fait escendre au dessous de ce même niveau. Il est bon, dans beaucoup expériences, d'essayer successivement ces deux manières d'observer l'endosmose.

l'*existence*, et l'effet dynamique subséquent qui en résulte. Ainsi toutes les fois que deux fluides séparés par une cloison poreuse affecteront l'un vers l'autre un courant fort et un contre-courant faible au travers des conduits capillaires de cette cloison poreuse, il y aura *endosmose*, et par conséquent développement d'une force impulsive au côté vers lequel marche le *courant fort*. On détermine par l'observation les proportions respectives des deux courans antagonistes ; on apprend quelles sont les conditions auxquelles est attachée l'inégalité variable de leur marche, mais la cause générale de cette inégalité ne nous est point encore connue. Ainsi, par exemple, on sait que l'inégalité de la densité des liquides n'est point en rapport constant avec le degré de l'endosmose qu'ils opèrent. C'est ordinairement du côté du liquide le plus dense qu'est dirigé le courant fort ou le courant d'endosmose ; mais cela n'a pas toujours lieu. En effet, l'alcool et l'éther, quoique bien moins denses que l'eau, reçoivent d'elle le courant d'endosmose comme le feraient des liquides dont la densité est considérable. L'alcool et l'éther s'élèvent moins que l'eau dans les tubes capillaires ; ces liquides ont cela de commun avec les liquides plus denses que l'eau. Des expériences nombreuses m'ayant fait voir que l'endosmose avait lieu du côté du liquide le plus ascendant dans les tubes capillaires, je fus conduit à considérer l'ascension capillaire comme déterminant par son degré la direction du courant d'endosmose. Des mesures exactes et comparatives prises à cet égard confirmèrent ce premier aperçu, et semblèrent prouver définitivement que l'endosmose est en raison de la différence de l'ascension

pillaire des deux liquides séparés par une cloison
ince, et qui est perméable pour ces deux liquides. Ce
t donc à cette théorie que je me fixai en 1831 (1).
le était l'expression exacte de tous les faits d'endos-
ose qui m'étaient connus. Dans cette théorie la capil-
rité n'est point considérée comme *la cause* de l'endos-
ose; elle n'en est que *le moyen* ou *l'instrument*. La
use de ce phénomène me parut être l'attraction réci-
oque des deux liquides ou leur tendance à la mixtion.
'action capillaire des canaux de la cloison séparatrice
e parut être la force régulatrice qui présidait à la
arche inégale de ces deux liquides l'un vers l'autre.
ependant l'analyse mathématique s'empara de ce phé-
omène, et tenta de l'expliquer. Un illustre académi-
en en France, et un mathématicien anglais, M. Power,
onnèrent chacun à leur manière l'explication analyti-
ue du phénomène de l'endosmose considéré comme
yant sa cause dans l'action capillaire. Dans ces deux
xplications mathématiques le phénomène du contre-
ourant d'exosmose est mis de côté ou considéré simple-
ent comme n'ayant qu'une existence accidentelle. Or,
eci est tout-à-fait contraire à l'observation qui nous
ontre toujours l'existence simultanée des deux courans
ntagonistes et inégaux d'endosmose et d'exosmose.

Un physicien habile a émis l'idée que l'endosmose
t le simple effet de la *viscosité* de l'un des deux li-
uides que sépare une cloison poreuse. C'est, selon lui,
ette *viscosité* qui empêche la perméation du liquide
upérieur au travers de la cloison séparatrice, tandis

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 411.

que le liquide inférieur, peu ou point visqueux, filtre avec facilité au travers de cette cloison, et va se mêler avec le liquide supérieur, dont il augmente ainsi le volume. Cette opinion, émise par un savant distingué, mérite un sérieux examen.

En dissolvant un même poids de gomme arabique et de sucre dans un même poids d'eau on a deux solutions dont la viscosité n'est point la même, l'eau gommée est sensiblement plus visqueuse que l'eau sucrée. Or, si l'on sépare ces deux liquides par un morceau de vessie, le courant d'endosmose sera dirigé de l'eau gommée vers l'eau sucrée, c'est-à-dire que ce sera le liquide le plus visqueux ou l'eau gommée qui traversera la membrane avec le plus de facilité ou en plus grande quantité. Bien plus, le même phénomène aura lieu en mettant dans le même poids d'eau une quantité de gomme double de celle du sucre. Ainsi j'ai expérimenté qu'une solution de deux parties de gomme arabique dans trente-deux parties d'eau (densité 1,023), et une solution d'une partie de sucre dans le même poids d'eau (densité 1,014) étant séparées par un morceau de vessie, le courant d'endosmose est encore dirigé de l'eau gommée vers l'eau sucrée. Ces faits prouvent bien évidemment que le courant d'endosmose n'est point toujours dirigé du liquide le moins visqueux vers le liquide le plus visqueux. Ce n'est donc pas l'inégalité de la *viscosité* de ces deux liquides qui est ici la cause de l'inégalité de leur perméation au travers de la cloison poreuse qui les sépare.

Afin d'établir ces faits d'une manière irréfragable j'ai dû mesurer exactement la viscosité comparative de l'eau gommée et de l'eau sucrée qui ont servi aux expériences

dont je viens de parler. Cette mesure comparative de la viscosité des liquides s'opère en observant le temps que chacun d'eux, à volume égal, met à s'écouler par un tube capillaire de verre et par une température semblable. J'ai donc soumis à cette épreuve comparative : 1° l'eau pure ; 2° la solution d'une partie de sucre dans 32 parties d'eau ; 3° la solution d'une partie de gomme arabique dans trente-deux parties d'eau ; 4° enfin la solution de deux parties de gomme arabique dans 32 parties d'eau. Par une température de + 7 degrés centésimaux, 15 centilitres d'eau pure s'écoulèrent par un canal capillaire de verre en 157 secondes ; 15 centilitres de la solution d'une partie de sucre dans 32 parties d'eau s'écoulèrent en 159 secondes $\frac{1}{2}$; 15 centilitres de la solution d'une partie de gomme dans 32 parties d'eau s'écoulèrent en 262 secondes $\frac{1}{2}$; enfin 15 centilitres de la solution de deux parties de gomme dans 32 parties d'eau s'écoulèrent en 326 secondes.

On voit par ces expériences que la viscosité de l'eau sucrée qui contient une partie de sucre sur 32 parties d'eau (densité 1,014) est très peu supérieure à la viscosité de l'eau pure ; que la viscosité de l'eau gommée qui contient une partie de gomme sur 32 parties d'eau est bien supérieure à la viscosité de l'eau sucrée ci-dessus ; on voit enfin que l'eau gommée qui contient 2 parties de gomme sur 32 parties d'eau (densité 1,023) possède une viscosité deux fois plus forte que celle de l'eau sucrée qui contient une partie de sucre sur 32 parties d'eau.

Il semble qu'on ne puisse rien ajouter à ces preuves qui démontrent que l'endosmose ne dépend point de la

viscosité des liquides, cependant j'offrirai encore ici une nouvelle preuve de cette vérité. Le fait très singulier que je vais faire connaître prouvera en même temps que les cloisons séparatrices de diverses natures exercent une influence spéciale sur le sens dans lequel s'opère l'endosmose.

On sait qu'en séparant l'eau de l'alcool par une membrane animale ou végétale organisée le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'alcool. J'ai établi une cloison séparatrice entre ces deux liquides avec du *taffetas gommé* enduit, comme on sait, de caoutchouc, ce qui équivalait à une membrane mince de caoutchouc pur. Pendant les 36 premières heures de l'expérience j'ai observé un courant d'endosmose extrêmement lent dirigé de l'alcool vers l'eau. Après ce temps l'endosmose, dirigée toujours de même, est devenue très rapide. J'attribue cet accroissement de la vitesse de l'endosmose à ce que le caoutchouc altéré par l'action de l'alcool était devenu plus facilement perméable. Toujours est-il certain que dans cette expérience on voit le courant d'endosmose dirigé de l'alcool vers l'eau au lieu d'être dirigé de l'eau vers l'alcool, ainsi que cela a toujours lieu lorsque la cloison qui sépare l'alcool de l'eau est formée par un tissu organique animal ou végétal. On voit ici d'une manière manifeste l'influence qu'exerce la cloison séparatrice sur la direction du courant d'endosmose. Cela prouve en même temps que la différence de viscosité des deux liquides ne joue aucun rôle dans la production de ce phénomène. Je ferai observer que le courant d'endosmose qui porte l'alcool vers l'eau en traversant la cloison de caoutchouc est accompagné par un

contre-courant d'exosmose qui porte l'eau vers l'alcool en traversant de même la cloison. Je me suis assuré, en effet, que, dans cette expérience, l'alcool avait reçu de l'eau. Cependant on sait que le caoutchouc n'est point perméable à l'eau. Cela prouve que ce dernier liquide n'avait pu traverser la cloison de caoutchouc qu'en se mêlant avec l'alcool qui occupait les interstices molécu-aires de cette substance. Une fois introduit dans ces nterstices l'alcool attire l'eau par affinité de mixtion, et 'introduit dans la substance du caoutchouc, qui ne onne aucun accès à l'eau lorsqu'elle se présente seule. Ainsi c'est à l'état de mixtion dans les canaux capillaires e la cloison séparatrice que les deux liquides opposés narchent l'un vers l'autre par une progression croisée t inégale. C'est par un moyen fort simple que je me nis assuré que l'alcool qui avait servi à cette expérience vait acquis de l'eau. J'y ai mis le feu, et il est resté ne quantité notable d'eau pour résidu de la combus-ion, tandis qu'il n'en est point resté du tout après la ombustion de l'alcool semblable à celui qui avait servi à l'expérience.

Après avoir bien prouvé que le phénomène de l'en-losmose ne dépend point de la différence de la *viscosité* des liquides, j'aborde l'examen de la théorie que j'ai précédemment établie, théorie d'après laquelle le cou-rant d'endosmose serait constamment dirigé du liquide le plus ascendant dans les tubes capillaires vers celui dont l'ascension capillaire est moindre. C'était effecti-vement ce qui s'était constamment présenté à mon ob-servation; mais des faits nouveaux et très singuliers

m'ont fait voir que j'avais tort d'admettre cette théorie comme générale.

J'ai dit plus haut dans quelle incertitude j'étais relativement à l'anomalie que me présentaient les acides soumis aux expériences d'endosmose. J'avais toujours placé les acides au-dessus de l'eau dont ils étaient séparés par une membrane animale. Certains acides, tels que l'acide hydrochlorique à des degrés très divers de densité, et l'acide nitrique seulement à des degrés assez élevés de densité, m'avaient offert l'endosmose dont le courant était dirigé de l'eau inférieure vers l'acide supérieur, en sorte que l'acide s'élevait graduellement dans le tube de l'endosmomètre. J'avais vu, au contraire, l'acide sulfurique assez étendu d'eau et l'acide hydrosulfurique, placés dans les mêmes circonstances que les acides ci-dessus, descendre toujours et graduellement dans le tube de l'endosmomètre. J'en conclus que ces acides ne produisaient point d'endosmose, et qu'ils filtraient mécaniquement par l'effet de leur pesanteur vers l'eau qui leur était inférieure et dont ils étaient séparés par un morceau de vessie. J'avais expérimenté que les acides sulfurique et hydrosulfurique ajoutés à de l'eau gommée lui enlevaient la propriété d'opérer l'endosmose. Cette eau gommée descendait alors dans le tube de l'endosmomètre au lieu d'y opérer un mouvement ascensionnel comme à son ordinaire. C'est ce qui me fit dire métaphoriquement que les acides sulfurique et hydrosulfurique étaient *ennemis de l'endosmose*. Des recherches reprises sur cet objet m'ont enfin éclairé sur la marche de ces phénomènes. Ce fut l'acide oxalique qui fit briller à mes yeux la première lueur à cet égard. Ayant mis dans

un endosmomètre fermé par un morceau de vessie une solution d'acide oxalique, et ayant plongé le réservoir de l'instrument dans l'eau, je fus surpris de voir que le liquide acide s'abaissait rapidement dans le tube de l'endosmomètre, et s'écoulait vers l'eau inférieure en filtrant au travers de la membrane animale séparatrice. J'eus alors l'idée de faire une disposition inverse des deux liquides, je mis de l'eau dans l'endosmomètre, et je plongeai son réservoir dans la solution d'acide oxalique. Je vis alors avec étonnement l'eau monter rapidement dans le tube de l'instrument, en sorte que, contrairement à tout ce que j'avais observé jusqu'alors, le courant d'endosmose était dirigé de l'acide vers l'eau. Voici le détail de cette expérience. Ayant mis de l'eau de pluie dans le réservoir de l'endosmomètre, je plongeai ce réservoir, fermé par un morceau de vessie, dans une solution d'acide oxalique dont la densité était 1,045 (11,6 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution), la température était à + 25 degrés centésimaux. L'ascension de l'eau dans le tube de l'endosmomètre a duré pendant trois jours en diminuant graduellement de vitesse. Cette ascension étant devenue presque imperceptible, j'évacuai l'endosmomètre dans lequel je trouvai de l'eau chargée d'acide oxalique. L'acide extérieur était réduit à la densité 1,033. Ainsi, en même temps que l'acide inférieur avait pénétré dans l'eau par endosmose, l'eau supérieure avait pénétré dans l'acide par exosmose et en avait diminué la densité; mais la perméation de l'eau avait été moins considérable que celle de l'acide; en sorte que l'eau supérieure, augmentée de volume, s'était élevée dans le tube de l'endosmomètre.

Ainsi nous voyons encore ici bien évidemment l'existence des deux courans opposés et inégaux. Ayant remis de l'eau de pluie dans l'endosmomètre, je plongeai son réservoir dans l'acide oxalique ci-dessus mentionné, dont la densité était devenue 1,033. Au bout de deux jours l'ascension étant devenue presque imperceptible, j'évacuai l'endosmomètre qui se trouva contenir, comme précédemment, de l'eau chargée d'acide oxalique; la densité de l'acide extérieur était devenue 1,025. Je remis dans ce même acide l'endosmomètre que j'avais de nouveau rempli d'eau de pluie, l'endosmose eut lieu, mais avec moins de vitesse que précédemment. Ayant interrompu l'expérience, au bout de 24 heures je trouvai la densité de l'acide extérieur réduite à 1,023; l'eau intérieure contenait de l'acide comme à l'ordinaire. Je réduisis à 1,01 la densité de l'acide oxalique extérieur, et l'eau placée dans l'endosmomètre me donna encore une endosmose assez énergique. Je réduisis la densité de cet acide à 1,005 (1,2 d'acide sur 100 de solution), et l'endosmose fut encore très remarquable. Dans ces expériences j'ai vu que l'endosmose était d'autant plus rapide que l'acide oxalique extérieur était plus dense, en sorte que la facilité de perméation de cet acide au travers d'une membrane animale croît avec la densité de sa solution aqueuse. Ainsi nous voyons dans cette expérience un liquide plus dense que l'eau, et moins ascendant qu'elle dans les tubes capillaires, lequel cependant forme le courant d'endosmose ou le *courant fort*, tandis que l'eau qui lui est opposée forme le contre-courant d'exosmose, ou le *contre-courant faible*. Ceci est contraire à tout ce que j'avais observé

précédemment. La théorie que j'avais basée sur la différence de l'ascension capillaire des deux liquides opposés se trouve donc infirmée, ou du moins elle n'est plus d'une application générale. Quelle peut être la cause de ce nouveau phénomène ? Les membranes animales livreraient-elles plus facilement passage à une solution d'acide oxalique qu'à l'eau au travers de leur tissu ? C'est ce que j'ai recherché par les expériences suivantes :

La filtration d'un liquide par l'effet de sa pesanteur au travers d'une lame poreuse dont les canaux capillaires sont très petits n'est facilement appréciable que lorsque la face inférieure de cette lame poreuse est baignée par ce même liquide ; ce n'est que de cette manière qu'on peut apprécier la filtration des liquides au travers d'une membrane animale dont le tissu est serré, telle, par exemple, qu'un morceau de vessie. Il est nécessaire que la face inférieure de la membrane soit baignée par le même liquide que celui qui repose sur la face supérieure afin qu'aucune cause étrangère ne modifie sa filtration. Nous savons, en effet, que l'hétérogénéité des deux liquides, en produisant l'endosmose, dénaturerait complétement les effets de la simple filtration. Si donc je veux éprouver la filtration de l'eau au travers d'une membrane, j'adapte cette membrane au réservoir d'un endosmomètre que je remplis d'eau, laquelle s'élève à une certaine hauteur dans le tube de l'instrument ; j'applique ensuite la face inférieure de cette membrane sur la surface de l'eau contenue dans un vase inférieur. L'eau contenue dans l'endosmomètre filtre au travers de la membrane et se déverse dans l'eau du vase inférieur ; la quantité de cette filtration dans un temps

donné est marquée par l'abaissement de l'eau dans le tube gradué de l'instrument. Si je veux éprouver comparativement la filtration d'une solution aqueuse quelconque, je place cette solution aqueuse dans le même endosmomètre dont la membrane est alors baignée extérieurement par la même solution aqueuse, et j'observe quelle est la quantité de son abaissement dans le tube de l'instrument pendant un temps égal à celui qui a été employé pour la filtration de l'eau. Il est nécessaire de commencer par éprouver la filtration de l'eau, et l'on passe ensuite à l'épreuve de la filtration de la solution aqueuse, mais il faut avoir soin alors de laisser tremper pendant un quart d'heure au moins la membrane de l'endosmomètre dans la solution aqueuse dont on veut éprouver la filtration, afin qu'elle s'imbibe complétement de ce dernier liquide, et qu'elle remplace l'eau qui imbibait la membrane. Sans cette précaution les résulats de la seconde expérience seraient fautifs. Il faut égalcment avoir soin que les circonstances des deux expériences comparatives soient exactement semblables. C'est de cette manière que j'ai procédé pour éprouver comparativement la filtration de l'eau et celle de la solution aqueuse d'acide oxalique au travers d'un morceau de vessie. J'ai trouvé qu'à la température de + 21° cent. la filtration de l'eau de pluie étant représentée par 24, la filtration d'une solution aqueuse d'acide oxalique à la faible densité de 1,005 (1,2 d'acide sur 100 de solution) était représentée par 12 ; une solution de ce même acide étant employée à la densité 1,01, sa filtration fut représentée par 9. Il est donc prouvé que l'eau traverse les membranes animales plus facilement que ne le fait une

olution d'acide oxalique. Pourquoi donc ce dernier iquide traverse-t-il la membrane animale plus facilenent et en plus grande quantité que ne le fait l'eau lorsue cette dernière baigne la face de la membrane oppoée à celle qui est baignée par l'acide? C'est ce qui me araît impossible à déterminer dans l'état actuel de os connaissances.

La découverte de la singulière propriété que possède 'acide oxalique, de diriger le courant d'endosmose vers 'eau, lorsqu'il est séparé de ce dernier liquide par une nembrane animale, me fit penser que tous les autres icides présenteraient le même phénomène. Il me fut offert, en effet, d'abord par l'acide tartrique et par 'acide citrique. Ces deux acides sont bien plus solubles lans l'eau, que ne l'est l'acide oxalique. La solution saturée de ce dernier à + 25 degrés centésimaux, n'atteint que la densité 1,045 (11,6 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution). Or, la solubilité des acides tartrique et citrique est très grande, en sorte que leurs solutions aqueuses peuvent acquérir une densité bien plus considérable. J'expérimentai quels étaient les effets d'endosmose de ces deux acides tartrique et citrique, aux différens degrés de densité de leurs solutions aqueuses, et je découvris, non sans surprise, que leurs solutions très denses et leurs solutions moins denses, offrent l'endosmose dans des sens inverses. Ainsi, pour l'acide tartrique, lorsque sa solution possède une densité supérieure à 1,05 (11 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution), et qu'elle est séparée de l'eau par une membrane animale, la température étant à + 25 degrés centésimaux, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau

vers l'acide; mais lorsque, dans les mêmes circonstances, la densité de la solution acide est inférieure à 1,05, le courant d'endosmose est dirigé de l'acide vers l'eau, de la même manière que nous venons de le voir pour l'acide oxalique. Ainsi, suivant le degré plus ou moins élevé de sa densité, l'acide tartrique présente l'endosmose dans deux sens opposés : à la densité moyenne de 1,05 et par une température de + 25 degrés centésimaux, il n'offre d'endosmose dans aucun sens, et cependant, il ne laisse pas d'y avoir pénétration réciproque de l'acide et de l'eau que sépare la membrane animale; mais cette pénétration réciproque s'opère avec égalité de marche au travers de la membrane, en sorte qu'il n'y a point d'*endosmose*, c'est-à-dire, point d'augmentation du volume de l'un des liquides aux dépens de la diminution du volume du liquide opposé. L'acide citrique présente exactement les mêmes phénomènes. La densité moyenne qui sépare ses deux endosmoses opposées, est de même à peu près 1,05 à la température de + 25 degrés cent. Ces faits me firent juger que si l'acide oxalique ne présentait que l'endosmose dirigée de l'acide vers l'eau, cela provenait de ce que sa solution, à la température de + 25 degrés, n'atteignait point la densité nécessaire pour que cette solution acide présentât l'endosmose dirigée de l'eau vers l'acide.

Les observations précédentes avaient été faites pendant les grandes chaleurs de l'été. Le thermomètre centigrade indiquait + 25 degrés, lorsque j'ai déterminé le *terme moyen de densité* de la solution d'acide tartrique, terme moyen de densité en deçà et au delà duquel l'endosmose, opérée par cette solution acide et l'eau, est

dirigée vers l'eau ou vers l'acide. Il était important de savoir si l'abaissement de la température apporterait quelque modification dans ces phénomènes. J'ai donc répété ces expériences par une température de + 15 degrés centésimaux, et j'ai vu, avec surprise, que le *terme moyen de densité*, dont il vient d'être question, était considérablement déplacé dans le sens de l'augmentation de la densité du liquide acide. Ainsi, ce *terme moyen de densité* étant 1,05 (11 parties d'acide cristallisé sur 100 parties de solution) par une température de + 25 degrés centésimaux, il se trouva être 1,1 (21 parties d'acide cristallisé sur 100 parties de solution) par une température de + 15 degrés, c'est-à-dire, que la solution d'acide tartrique qui occupe ce nouveau *terme moyen*, contient presque deux fois plus d'acide que n'en contient la solution qui occupait le précédent *terme moyen*, lorsque la température était de dix degrés centésimaux plus élevée. Cette première expérience indiquait que le *terme moyen de densité* dont il est ici question, éprouverait de nouveaux déplacemens dans le même sens, par de nouveaux abaissemens de température: c'est effectivement ce qui est arrivé. A la température de + 8 degrés $\frac{1}{2}$ centésimaux, la solution d'acide tartrique, à la densité 1,1, n'offrit plus le *terme moyen*, qui, à la température de + 15 degrés, séparait les deux endosmoses opposées. Cette solution opérait alors franchement l'endosmose vers l'eau. Il me fallut augmenter sa densité jusqu'à 1,15 (30 parties d'acide sur 100 de solution), pour parvenir à un nouveau *terme moyen*, au delà duquel l'endosmose était dirigée vers l'acide, et en deçà duquel l'endosmose était dirigée vers

l'eau. La température étant abaissée à un quart de degré au dessus de zéro, la solution d'acide tartrique à la densité 1,15, n'offrit plus le *terme moyen*; elle produisit l'endosmose vers l'eau, ce qui m'indiqua que ce *terme moyen* devait être cherché dans une plus grande densité de la solution d'acide tartrique. Je trouvai ce nouveau *terme moyen* correspondant à la température de $\frac{1}{4}$ de degré au-dessus de zéro, dans la solution d'acide tartrique, dont la densité était 1,21 (40 parties d'acide sur 100 de solution). Toute solution d'acide tartrique, supérieure en densité à 1,21, dirigeait alors le courant d'endosmose de l'eau vers l'acide, et toute solution du même acide, inférieure à la densité 1,21, dirigeait le courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Il résulte de ces expériences, que l'abaissement de la température favorise l'endosmose vers l'eau, et que l'élévation de la température favorise l'endosmose vers l'acide. En effet, une même solution d'acide tartrique opère avec l'eau, tantôt l'endosmose vers l'acide, lorsque la température est élevée; tantôt l'endosmose vers l'eau, lorsque la température est abaissée. Il semblerait que l'abaissement de la température rendrait ici la perméation capillaire de la solution d'acide tartrique, plus facile et plus prompte que celle de l'eau, et cela suivant une certaine concordance entre le degré de la température et la densité de la solution acide. Ce phénomène serait analogue à celui qu'a fait connaître M. Girard, relativement à l'écoulement comparé de l'eau nitrée et de l'eau pure, par un tube capillaire de verre (1). Il a expérimenté,

(1) Mémoires de l'Académie des Sciences, 1816.

effet, que jusqu'à la température de + 10 degrés, ie solution d'une partie de nitrate de potasse, dans ›is parties d'eau, s'écoule plus vite que l'eau pure, r un canal capillaire de verre; tandis que cette même lution s'écoule plus lentement que l'eau, lorsque la mpérature est supérieure à + 10 degrés. Pour savoir cette analogie présumée est fondée, j'ai mesuré compa- tivement la durée de l'écoulement, par un canal capil- ire de verre, de l'eau pure, et l'écoulement d'une lution d'acide tartrique, dont la densité était 1,105 à 1,8 parties d'acide sur 100 parties de solution). Par ie température de + 7 degrés centésimaux, quinze ntilitres d'eau s'écoulèrent par un canal capillaire de :rre en 157 secondes; le même volume de la solution acide tartrique (densité 1,105) s'écoula en 301 se- ›ndes par le même canal capillaire. Ainsi, il n'y a icune analogie à établir entre les résultats de l'expé- ence de M. Girard et le fait d'endosmose vers l'eau ui a lieu, lorsqu'à la température de + 7 degrés on ›pare une solution d'acide tartrique (densité 1,105) e l'eau pure, par une membrane animale. Au reste, dois dire ici qu'une solution d'une partie de nitrate e potasse dans trois parties d'eau, étant séparée par ne membrane de l'eau pure, j'ai toujours vu le courant endosmose dirigé de l'eau vers la solution de nitrate e potasse, et cela aux températures comprises entre ›ro et + 10 degrés, comme aux températures plus .evées. Cela prouve que l'endosmose est soumise à des ›is tout à fait différentes de celles de la simple filtration ıpillaire. J'ajouterai que la solution d'acide tartrique densité 1,105), ayant une *viscosité* presque double de

celle de l'eau, et passant cependant par endosmose dans ce dernier liquide, lorsqu'il en est séparé par une membrane animale et à la température de + 7 degrés centésimaux, cela s'ajoute aux faits exposés plus haut, et qui prouvent que l'endosmose ne dépend point généralement de la viscosité des liquides.

Les liquides acides sont, jusqu'ici, les seuls qui, séparés de l'eau par une membrane animale, aient offert le courant d'endosmose dirigé vers l'eau. Tous les acides, sans exception, offrent ce phénomène, qui, pour moi, a été long temps inaperçu, et cela, parce qu'il se confondait par ses apparences avec un autre phénomène, celui de *l'abolition de l'endosmose*. J'ai fait voir, en effet, dans un précédent ouvrage (1), que tous les liquides qui agissent chimiquement sur la membrane de l'endosmomètre, abolissent plus ou moins promptement l'endosmose, après l'avoir produite pendant quelque temps. L'acide sulfurique est spécialement doué de cette propriété, d'abolir promptement l'endosmose. Alors, l'acide placé dans l'endosmomètre, descend par l'effet de sa pesanteur, vers l'eau située au dessous, en filtrant mécaniquement au travers de la membrane qui sépare ces deux liquides. Si l'on renverse la position de ces derniers, en mettant l'eau dans l'endosmomètre et l'acide sulfurique en dessous, l'eau descend de même vers l'acide, en filtrant mécaniquement au travers de la membrane, devenue incapable de donner lieu à l'endos-

---

(1) *Nouvelles Recherches sur l'Endosmose et l'Exosmose*, etc., p. 25. Voyez aussi mon mémoire imprimé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIX, p. 415.

mose. J'avais conclu de cette observation, que l'acide sulfurique était *inactif* pour l'endosmose, c'est-à-dire, qu'il ne pouvait point produire ce phénomène. J'ai vu depuis qu'il le produit, comme tous les autres acides, dans deux directions opposées, mais toujours pendant un espace de temps assez court. Ainsi, par une température de + 10 degrés centésimaux, l'acide sulfurique, à la densité 1,093, étant séparé de l'eau par un morceau de vessie, le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'acide; mais ce phénomène dure peu. Bientôt l'endosmose est abolie; et si l'acide est placé en dessus, il descend vers l'eau, non par endosmose vers ce dernier liquide, mais simplement par filtration mécanique. Par cette même température de + 10 degrés, l'acide sulfurique, réduit à la densité 1,054, étant placé dans l'endosmomètre, dont le réservoir et une partie du tube sont plongés dans l'eau, le courant d'endosmose est dirigé de l'acide vers l'eau, en sorte que l'acide descend dans le tube de l'endosmomètre; mais cette descente est bien différente par sa cause, de celle qui a lieu lors de l'abolition de l'endosmose. Dans ce dernier cas, la descente s'arrête lorsque le niveau s'est établi entre l'acide intérieur et l'eau extérieure; au lieu que lorsque la descente de l'acide a lieu par endosmose vers l'eau, l'acide descend dans le tube de l'endosmomètre assez profondément au dessous du niveau de l'eau extérieure: c'est ce qui a lieu dans l'expérience dont il est ici question. Au bout d'un temps assez court, cette endosmose vers l'eau est abolie, et l'acide remonte lentement dans le tube de l'endosmomètre, jusqu'à ce qu'il ait atteint le niveau de l'eau extérieure. Nous voyons ainsi, qu'à la

température de + 10 degrés, l'acide sulfurique, dont la densité est 1,093, offre l'endosmose dirigée de l'eau vers l'acide; que sa densité étant 1,054, il offre l'endosmose dirigée de l'acide vers l'eau. Entre ces deux endosmoses opposées, il existe nécessairement un *terme moyen*, qui n'offre point du tout d'endosmose. Ce *terme moyen* se trouve dans la densité 1,07 de l'acide sulfurique, la température étant toujours à + 10 degrés. Alors, les deux liquides, que sépare la membrane animale de l'endosmomètre, marchent l'un vers l'autre avec égalité, au travers de cette membrane; en sorte que le liquide contenu dans l'endosmomètre reste pendant un certain temps à la même hauteur dans le tube de cet instrument; ensuite il se met à descendre par le fait de l'abolition de toute endosmose. Il m'a fallu faire ces expériences par une température peu élevée, pour distinguer ces divers phénomènes les uns des autres; car, lorsqu'il fait chaud, l'abolition de l'endosmose, par l'acide sulfurique, arrive si promptement, que c'est à peine si l'on peut observer les légers phénomènes d'endosmose qu'il produit d'abord.

L'acide sulfureux, à la densité 1,02, étant séparé de l'eau par une membrane animale, n'offre que la seule endosmose vers l'eau, et avec assez d'énergie. Au bout d'un temps assez court, il abolit l'endosmose, comme le fait l'acide sulfurique. J'ai obtenu ces résultats à la température de + 5 degrés et à celle de + 25 degrés centésimaux.

J'avais anciennement regardé l'acide hydrosulfurique comme étant *inactif*, par rapport à l'endosmose; je l'assimilais, sous ce point de vue, à l'acide sulfurique.

Le fait est qu'il est, comme lui, propre à produire l'endosmose. Celui que j'ai employé possède la densité 1,00628. Etant séparé de l'eau par un morceau de vessie, il offre constamment l'endosmose vers l'eau. Mes expériences ont été faites avec ce même résultat, depuis la température de + 4 degrés jusqu'à celle de + 25 degrés centésimaux. Son action, un peu prolongée, abolit aussi l'endosmose.

L'acide nitrique, à une densité un peu forte, offre l'endosmose vers l'acide, lorsqu'il est séparé de l'eau par une membrane animale. Ainsi, par une température de + 10 degrés centésimaux, cet acide, à la densité 1,12 ou à une densité plus forte, offre l'endosmose vers l'acide ; à la densité 1,08, et dans les mêmes circonstances, il offre l'endosmose vers l'eau ; à la densité 1,09, il offre le *terme moyen* entre les deux endosmoses opposées. Par des températures plus élevées, l'acide nitrique, séparé de l'eau par une membrane animale, abolit très promptement l'endosmose, surtout lorsque sa densité n'est pas très forte, en sorte qu'on ne peut presque plus observer les phénomènes éphémères d'endosmose qu'il produit.

L'acide hydrochlorique est le plus puissant de tous les acides minéraux, pour opérer la direction du courant d'endosmose de l'eau vers l'acide. Il faut affaiblir considérablement sa densité, pour qu'il présente, avec une membrane animale, la direction du courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Ainsi, par une température de + 22 degrés centésimaux, l'acide hydrochlorique doit être réduit, par l'adjonction de l'eau, à la densité 1,003, pour qu'il offre l'endosmose vers l'eau, lorsqu'il est

séparé de ce dernier liquide par une membrane animale. A une densité plus forte, il offre l'endosmose vers l'acide. Lorsque la température est abaissée au-dessous de + 22 degrés, le même acide acquiert la propriété d'opérer l'endosmose vers l'eau, en possédant une plus forte densité. Ainsi, j'ai expérimenté que par la température de + 10 degrés centésimaux, l'acide hydrochlorique, à la densité de 1,017, offrait le *terme moyen* qui sépare l'endosmose vers l'acide de l'endosmose vers l'eau. Par cette même température, l'acide hydrochlorique, à la densité de 1,02, offrait l'endosmose vers l'acide, et à la densité 1,015, il présentait l'endosmose vers l'eau. Or, par une température plus élevée, l'acide hydrochlorique, à la densité 1,015, présente l'endosmose vers l'acide. Ainsi, un abaissement de douze degrés centésimaux dans la température, fait que le *terme moyen* de densité de l'acide hydrochlorique, *terme moyen* qui sépare les deux endosmoses opposées, monte du voisinage de la densité 1,003 à la densité 1,017, c'est-à-dire, que la quantité d'acide ajoutée à l'eau est presque sextuplée.

Dans l'état actuel de nos connaissances, c'est, à coup sûr, un phénomène bien inexplicable, que celui du changement de direction du courant d'endosmose, suivant le degré de densité de l'acide et suivant le degré de la température. L'étrangeté de ce phénomène apparaîtra encore davantage, par l'observation qui va suivre. Jusqu'ici, c'est toujours par une membrane animale que j'ai séparé l'acide de l'eau; je sépare actuellement ces deux substances par une membrane végétale. Nous avons vu plus haut que l'acide oxalique, séparé de l'eau par

une membrane animale, offre toujours l'endosmose de l'acide vers l'eau, quelle que soit la densité de l'acide, quelle que soit la température. J'ai rempli d'une solution de cet acide, une gousse de baguenaudier (*colutea arborescens*). Cette gousse, ouverte seulement à l'un de ses bouts, et formant ainsi un petit sac, fut fixée, au moyen d'une ligature et par son ouverture, à un tube de verre. Ayant plongé cette gousse vésiculeuse, remplie d'acide, dans l'eau de pluie, l'endosmose se manifesta par l'ascension du liquide acide dans le tube de verre, c'est-à-dire, que le courant d'endosmose fut dirigé de l'eau vers l'acide. La partie inférieure de la tige du porreau (*allium porrùm*), est enveloppée par les pétioles tubuleux et engainans des feuilles. En fendant sur l'un de leurs côtés ces tubes cylindriques, on obtient des membranes larges et suffisamment résistantes pour pouvoir être fixées au réservoir d'un endosmomètre, au moyen d'une ligature. Un réservoir d'endosmomètre, pourvu de cette membrane végétale, ayant été rempli d'une solution d'acide oxalique, et plongé ensuite dans de l'eau de pluie, l'acide s'éleva graduellement dans le tube de l'endosmomètre; en sorte que, dans cette expérience, le courant d'endosmose fut dirigé de l'eau vers l'acide, ce qui est l'inverse de ce qui a lieu, lorsque le réservoir de l'endosmomètre est fermé par une membrane animale. Les acides tartrique et citrique, employés à des densités inférieures à 1,05, et par une température de + 25 degrés centésimaux, offrent l'endosmose vers l'eau, avec une membrane animale: ils offrent, au contraire, l'endosmose vers l'acide, avec une membrane végétale. J'ai essayé, à cet égard, des

solutions d'acide tartrique, décroissant graduellement de densité, depuis 1,05 (11 parties d'acide tartrique cristallisé sur 100 parties de solution), jusqu'à la diminution de la densité à 1,0004 (1 partie d'acide cristallisé sur 1000 parties de solution), et toujours j'ai obtenu l'endosmose vers l'acide. Mon endosmomètre était fermé avec une membrane mince et diaphane d'*allium porrum*, et je ne me servais que d'eau de pluie recueillie avec soin. L'abaissement graduel de la température, depuis + 25 degrés jusqu'à près de zéro, n'a rien changé à ce résultat.

L'acide sulfurique, à la densité 1,0274, et par une température de + 4 degrés centésimaux, séparé de l'eau pure par une membrane végétale, m'a offert l'endosmose vers l'acide; séparé de l'eau par une membrane animale, il m'a offert l'endosmose vers l'eau.

L'acide hydrosulfurique, à la densité de 1,00628, qui, séparé de l'eau par une membrane animale, offre constamment l'endosmose vers l'eau, offre au contraire l'endosmose vers l'acide, lorsqu'il est séparé de l'eau par une membrane végétale. Je n'ai fait cette dernière expérience qu'à la température de + 5 degrés.

L'acide sulfureux, à la densité 1,02, étant séparé de l'eau par une membrane animale, offre, d'une manière énergique, l'endosmose vers l'eau, et cela, à toutes les températures au-dessus de zéro, jusqu'à + 25 degrés centésimaux. Je n'ai point fait d'expériences d'endosmose par des températures plus élevées. Lorsque l'acide sulfureux, à la densité 1,02, est séparé de l'eau par une membrane végétale, il n'offre ni l'endosmose vers l'acide, ni l'endosmose vers l'eau; il paraît alors soumis

aux simples lois de l'écoulement par filtration : il y a abolition de l'endosmose. J'ai voulu voir l'effet d'endosmose qu'il produirait avec un endosmomètre fermé par une lame d'argile cuite, et j'ai vu, non sans surprise, qu'il produisait très énergiquement l'endosmose vers l'eau. J'avais mis l'acide dans le réservoir de l'endosmomètre, et ce liquide s'élevait assez haut dans le tube de l'instrument que je plongeai dans l'eau jusqu'à l'endroit où l'acide s'élevait dans le tube. L'acide s'abaissa pendant quatre heures dans le tube de l'endosmomètre, et parvint, dans cet abaissement, jusqu'à près de 12 centimètres au dessous du niveau de l'eau extérieure ; ensuite il remonta lentement dans le tube jusqu'au niveau de l'eau, et il s'y arrêta. Ainsi, je vis que, d'abord, l'acide sulfureux avait descendu dans le tube au dessous du niveau de l'eau par *endosmose vers l'eau*, et qu'il avait remonté par simple filtration vers le niveau de l'eau. Il n'y avait plus alors aucune endosmose, ni vers l'eau, ni vers l'acide ; elle était abolie. L'acide sulfurique étendu d'eau, et pourvu ainsi de la densité 1,0549, se comporte comme l'acide sulfureux, lorsqu'il est séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. Il présente d'abord l'endosmose vers l'eau ; mais au bout de quelques minutes, cette endosmose s'arrête, et n'est point remplacée par l'endosmose contraire : il n'y a plus alors que simple filtration par l'effet de la pesanteur, toute endosmose est abolie. L'acide hydrosulfurique se comporte exactement de même, étant séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. Ce phénomène est d'autant plus singulier, qu'il n'est point général. Ainsi, l'acide oxalique présente l'edo smose vers l'acide, lorsque ce dernier est séparé

de l'eau par une lame d'argile cuite. J'ai observé ce phénomène depuis + 4 degrés jusqu'à + 25 degrés centésimaux, et avec les plus fortes densités que puissent acquérir les solutions de cet acide à ces diverses températures, comme avec de très faibles densités de ces solutions. L'acide tartrique offre de même l'endosmose vers l'acide, lorsqu'il est séparé de l'eau par une lame d'argile cuite. J'ai autrefois noté ce fait (1), qu'un peu d'acide sulfurique ou hydrosulfurique, ajouté à de l'eau gommée, fait que le courant d'endosmose cesse de se porter de l'eau vers l'eau gommée ; en sorte que ce dernier liquide, au lieu de monter dans le tube de l'endosmomètre, s'abaisse graduellement dans ce tube. J'avais attribué généralement ce phénomène à l'abolition de l'endosmose ; mais il est évident qu'il est dû, dans certains cas, à la direction du courant d'endosmose de l'acide vers l'eau. Ainsi, relativement à l'eau gommée acidifiée dont je viens de parler, placée au dessus de l'eau, dont elle était séparée par une membrane animale, elle s'abaissait dans le tube de l'endosmomètre, et s'écoulait vers l'eau sous-jacente, soit par abolition de l'endosmose, soit par le fait de l'existence de l'endosmose vers l'eau. L'expérience seule peut déterminer quelle est celle de ces deux causes qui fait descendre le liquide acide vers l'eau. Tous les acides, en les employant à la densité qui leur fait opérer l'endosmose vers l'eau, et en quantité suffisante, peuvent, par leur adjonction, vaincre la disposition que possédera un

(1) *Nouvelles Recherches sur l'Endosmose et l'Exosmose*, etc., pag. 8.

liquide quelconque à opérer l'endosmose opposée. Voici un exemple de ce phénomène. Le pouvoir d'endosmose de l'eau sucrée est des plus considérables, ainsi que je l'ai démontré ailleurs. L'eau qui tient en solution $\frac{1}{16}$ seulement de son poids de sucre, produit une endosmose rapide, dirigée de l'eau vers l'eau sucrée. Or, j'ai expérimenté, qu'en ajoutant à cette eau sucrée une quantité d'acide oxalique, égale en poids à celle du sucre qu'elle tient en solution, c'est-à-dire, $\frac{1}{16}$ de son poids, on intervertit le sens du courant d'endosmose, lequel ne marche plus alors de l'eau pure vers l'eau sucrée, mais bien de l'eau sucrée et acide vers l'eau pure; en sorte que l'acide oxalique entraîne, pour ainsi dire, de force, l'eau sucrée à laquelle il est associé, dans la direction d'endosmose qui lui est propre. Ici, c'est le liquide dense, visqueux et peu ascendant dans les tubes capillaires, qui traverse la membrane animale avec plus de facilité et en plus grande quantité que ne le fait l'eau pure. Ceci s'ajoute aux preuves exposées plus haut, pour démontrer, de la manière la plus péremptoire, que le plus de facilité de perméation que manifeste l'un des deux liquides, lors de l'endosmose, ne provient point de ce qu'il est moins visqueux que le liquide qui lui est opposé. J'ai dissous dans seize parties d'eau deux parties de sucre et une partie d'acide oxalique. J'ai plongé dans cette nouvelle solution le réservoir d'un endosmomètre, fermé par un morceau de vessie et rempli d'eau pure: celle-ci n'a point varié d'élévation dans le tube de l'instrument, pendant deux heures que j'ai continué l'expérience. Ainsi, il n'y a point eu d'endosmose. Cependant, j'ai trouvé que l'eau contenue dans

l'endosmomètre, contenait beaucoup d'acide oxalique. Cela était également apercevable par l'emploi de l'eau de chaux et par la dégustation : ce dernier moyen y faisait également découvrir l'existence du sucre. Ainsi, le liquide acide et sucré, extérieur à l'endosmomètre, avait pénétré dans l'eau que contenait cet instrument. Si cette introduction n'avait pas augmenté le volume de l'eau, cela provient de ce que celle-ci avait perdu, par l'effet du contre-courant descendant, un volume égal à celui du liquide introduit dans l'endosmomètre par le courant ascendant. Ici, il n'y avait point d'*endosmose*, bien qu'il existât encore deux courans antagonistes, au travers de la membrane qui séparait les deux liquides. On ne doit point perdre de vue, en effet, que je ne donne le nom d'*endosmose* qu'à l'existence d'un *courant fort* opposé à un *contre-courant faible*, courans antagonistes, s'opérant simultanément au travers de la cloison qui sépare les deux liquides. Du moment que ces deux courans antagonistes deviennent égaux, il n'y a plus d'accumulation de liquide d'un côté, et dès lors, il n'y a plus là d'effort de dilatation ou d'impulsion ; en un mot, il n'y a plus d'*endosmose*.

Le sens opposé dans lequel s'opèrent l'*endosmose* vers l'eau, produite par les acides d'une densité déterminée, et l'*endosmose* opposée, produite par d'autres liquides, devait faire penser qu'en mettant un de ces derniers liquides dans un endosmomètre fermé par une membrane animale, laquelle serait baignée en dehors par une solution d'acide pourvu d'une densité convenable, on obtiendrait, de la part du liquide placé dans l'intérieur de l'endosmomètre, une ascension beaucoup plus rapide

que celle qui a lieu lorsque c'est l'eau pure qui est le liquide extérieur : c'est effectivement ce que l'expérience m'a fait voir. J'ai mis dans un endosmomètre, fermé par un morceau de vessie, une solution de cinq parties de sucre dans 24 parties d'eau. Ayant plongé le réservoir de l'endosmomètre dans l'eau, j'ai obtenu, dans l'espace d'une heure, une ascension du liquide intérieur, représentée par le nombre 9. Le réservoir du même endosmomètre, contenant la même eau sucrée, ayant été plongé dans une solution d'acide oxalique dont la densité était 1,014 (3,2 parties d'acide cristallisé sur 100 de solution), j'obtins, dans l'espace d'une heure, une ascension du liquide intérieur, représentée par le nombre 27. Ainsi, la substitution de la solution d'acide oxalique à l'eau pure, en dehors de l'endosmomètre, avait triplé l'introduction du liquide extérieur dans l'eau sucrée contenue dans l'endosmomètre : ou avait triplé l'endosmose. J'ai obtenu des résultats identiques avec les acides tartrique et citrique, employés aux densités qu'il faut qu'ils possèdent pour opérer l'endosmose vers l'eau. Il semblerait résulter de ces dernières expériences, que l'eau chargée d'une faible proportion de l'un des acides dont il est ici question, possède une *puissance de pénétration* plus grande que celle de l'eau pure, au travers des membranes animales. Mais une expérience directe, rapportée plus haut, prouve qu'il n'en est rien : c'est toujours l'eau pure qui, employée seule, a le plus de *puissance de pénétration* au travers des membranes animales. Si donc, dans les expériences que je viens d'exposer, l'eau chargée d'acide passe au travers de la membrane animale plus facilement et plus abondamment dans l'eau sucrée

que ne le fait l'eau pure, cela provient évidemment de ce qu'il y a ici une double action physique, que je n'entreprendrai point d'expliquer; savoir: 1° Une action réciproque des deux liquides hétérogènes, l'un sur l'autre, action qui modifie, qui intervertit même tout à fait la force de la puissance naturelle de pénétration propre à chacun de ces liquides, lorsqu'ils sont employés isolément. 2° Une action particulière de la membrane sur les deux liquides qui la pénètrent, action qui, dans la membrane animale, donne le *courant fort* ou le courant d'endosmose à l'acide pourvu d'une densité déterminée, et le *contre-courant faible* ou le contre-courant d'exosmose à l'eau pure. On n'hésitera point, je pense, à reconnaître l'existence de cette action propre à la membrane animale, en voyant qu'une membrane végétale produit, dans les mêmes circonstances, des effets d'endosmose diamétralement opposés. L'action particulière qu'exerce la membrane séparatrice dans la production de l'endosmose, se manifeste de même d'une manière éclatante dans l'expérience par laquelle j'ai fait voir plus haut que le courant d'endosmose est dirigé de l'eau vers l'alcool, lorsque ces deux liquides sont séparés par une membrane animale, et qu'au contraire, le courant d'endosmose est dirigé de l'alcool vers l'eau, lorsque ces deux liquides sont séparés par une cloison membraneuse de caoutchouc.

Procédé analytique pour les Minéraux que leur Agrégation rend très difficiles à attaquer, et Observations sur l'Oxide de Fer magnétique dans quelques Espèces minérales.

PAR LE DOCTEUR G. ABICH.

Occupé à faire des recherches sur la fusibilité de quelques minéraux et combinaisons artificielles, je fus amené à faire l'observation jusque-là inconnue, que le carbonate de baryte (witherite) est capable de se fondre parfaitement à la chaleur blanche et d'être privé alors de tout son acide carbonique. Le carbonate de strontiane, traité dans les mêmes conditions, se comporte entièrement comme la chaux carbonatée, c'est-à-dire, il perd également son acide carbonique, mais il ne se fond pas.

En nous reportant à ce que nous venons de dire sur la fusibilité du carbonate de baryte, et en considérant la place importante qu'occupe l'oxide de barium au milieu de la série des métaux alcalins, on ne peut pas s'étonner de voir que *seul* il jouisse de ces deux qualités à la fois, qu'on trouve toujours séparées dans les carbonates des autres métaux alcalins, c'est-à-dire la fusibilité et la propriété de passer par la chaleur à l'état d'alcali par la perte de son acide.

L'existence de ces deux qualités dans le carbonate de baryte prend cependant une plus haute importance par l'application avantageuse qu'on peut en faire pour

l'analyse des minéraux, car j'ai trouvé que le carbonate de baryte en fusion est le meilleur moyen de décomposition qu'on puisse employer.

Sa force *caustique* est si grande qu'il n'y a pas un seul minéral indécomposable par les acides qui ne cède aussitôt à son influence dissolvante.

En employant le carbonate de baryte, on n'a pas besoin de réduire le corps qu'on veut décomposer en une poudre excessivement fine, et la *lévigation* même devient inutile, il suffit d'une poudre palpable ; avantage qui fait épargner du temps et qui assure aussi l'exactitude de l'analyse.

On n'a qu'à mêler cette poudre avec 4 à 6 fois son poids de carbonate de baryte artificiel et exposer le mélange à une chaleur blanche très forte pendant 15 ou 20 minutes dans un creuset de platine. Il en résulte une masse parfaitement fondue, qui se dissout avec facilité dans l'acide hydrochlorique étendu.

C'est ainsi que j'ai obtenu très vite et sans la moindre difficulté, la décomposition complète des aluminates et des corindons, corps qui, même avec le meilleur dissolvant, la potasse pure, n'ont pu être décomposés jusqu'ici qu'avec la plus grande difficulté et d'une manière défectueuse. J'ai dissous également le cyanite, le staurolite, l'andalusite, le cimophane, les zircons et les feldspaths, pour me persuader que cette méthode peut être employée également pour tous les silicates. Sans vouloir entrer ici dans les détails d'une description minutieuse, je me borne seulement à citer quelques mesures de précaution qui sont nécessaires pour bien achever le procédé de fusion dont dépend le succès de toute l'analyse.

Pour être bien sûr du succès, il est nécessaire d'employer un fourneau à soufflet, dit forge suédoise, inventé par M. Sturm, et décrit dans le *Traité* des essais par la voie sèche de M. Berthier. C'est surtout ce fourneau qui permet de produire en peu de temps une température excessivement élevée et égale, ce qui est la première condition pour réussir.

On renferme le creuset de platine, rempli du mélange et bien fermé, dans un creuset de Hesse, d'une grandeur proportionnée. On couvre ce dernier avec un couvercle bien adapté, de même composition que le creuset, et on lute à l'aide d'une pâte d'argile crue et pure. On choisit un support convenable, dont la hauteur soit telle que la partie inférieure du creuset se trouve exactement placée au foyer du fourneau.

On remplit celui-ci lentement avec du charbon de bois incandescent, jusqu'au couvercle du creuset, entretenant un courant d'air très faible. Après que le creuset est devenu rouge, on remplit le fourneau jusqu'au bord de morceaux de coke, de la grosseur d'un pouce, et on fait agir fortement le soufflet, en remplaçant successivement le coke consommé, de sorte que le creuset reste toujours couvert d'une couche de trois ou quatre pouces de coke. Une quantité de ce combustible qui remplirait à peu près deux fois la cavité du fourneau, suffit pour arriver au bout de 15 à 20 minutes, au point où le creuset de Hesse commence à s'amollir. On acquiert bientôt l'expérience nécessaire pour bien fixer ce moment. Arrivé à ce terme, on n'ajoute plus de coke, mais on fait entrer le courant d'air le plus fort possible jusqu'à ce que la moitié du creuset soit devenue visible.

Alors le creuset doit être tiré immédiatement du fourneau pour qu'il ne s'attache pas au support, et placé dans un bain de sable où il se refroidit lentement. Si on a bien réussi, on trouve le couvercle soudé hermétiquement sur le creuset, et après avoir cassé toute l'enveloppe par un léger coup de marteau, on retire le creuset de platine aussi pur et dans le même état qu'on l'a mis, et le mélange qu'il renferme doit être entièrement fondu. Il arrive quelquefois qu'en traitant les corps très difficiles à être décomposés, on obtient une masse en partie fondue et en partie seulement agglutinée, surtout lorsqu'on n'a employé que quatre parties de carbonate de baryte; dans ce cas, il vaut mieux répéter la fonte pour être bien sûr que la décomposition soit parfaite. La quantité la plus convenable qu'on puisse employer du corps à analyser est un gramme et demi, de sorte que le poids du mélange entier peut monter de 8 à 11 grammes.

Pour piler les minéraux, après les voir broyés en grains assez petits, je me suis servi avec beaucoup de succès d'un mortier d'acier, dont les tailleurs de diamans font usage, et qui est décrit également dans l'ouvrage de M. Berthier. Cet instrument offre l'avantage de piler les matières pesées sans qu'il y ait de perte. A l'aide de l'acide hydrochlorique très délayé dans l'eau, on enlève les traces de fer qui reste mélangé dans la poudre, laquelle peut être fondue immédiatement, sans jamais avoir besoin de la lévigation.

La simplicité et la promptitude de cette méthode de décomposition, et la facilité qu'elle offre à trouver, par une seule analyse, les parties différentes qui entrent dans un minéral de la composition la plus

compliquée sont, selon mon opinion, des avantages qu'aucun des autres procédés proposés jusqu'ici pour ce genre de recherches n'est capable de donner.

Je n'aurais pas parlé de mon procédé, s'il n'avait été éprouvé par les chimistes d'Allemagne distingués, et si M. Berzélius ne l'avait répété et constaté lui-même.

Après avoir indiqué la méthode de décomposition dont je me suis servi, je passe maintenant à l'exposition de quelques résultats que j'ai obtenus par l'analyse des aluminates.

La découverte de l'isomorphie avait fait connaître que:

1° L'*alumine*, le *peroxide de fer*, le *sesquioxide de manganèse*, le *protoxide de chrome* d'une part; et 2° le *protoxide de fer*, l'*oxide de zinc* et la *magnésie* de l'autre, appartiennent à deux séries de corps isomorphes, qui peuvent se substituer l'un à l'autre dans les différens individus d'un même genre, sans que la cristallisation devienne irrégulière, ou la formule de composition soit altérée. En même temps les recherches de MM. Gay-Lussac et Berzélius démontrèrent que l'oxide magnétique de fer, cristallisé en octaèdre, doit être regardé comme un composé de deux oxides de fer, dans lequel la quantité de l'oxigène du protoxide est à celle du peroxide dans le rapport de 1 à 3.

D'après ces découvertes on avait tout droit de supposer que tous les minéraux cristallisés en octaèdre régulier qui, par leurs parties constituantes, appartenaient aux deux séries des corps isomorphes mentionnées ci-dessus, doivent suivre la loi de composition, et qu'en conséquence la formule du fer magnétique peut

servir de type pour celles du *spinelle*, du *pleonaste*, de l'*automolithe*, du *chromate de fer* et de la *franklinite*.

Les analyses existantes de ces corps, examinées sous ce point de vue, se montrèrent trop imparfaites pour qu'il ne devînt pas nécessaire de les répéter.

Après avoir trouvé enfin, par des recherches long-temps continuées, une méthode de décomposition qui levât toutes les difficultés pour ces analyses, je pus espérer des résultats plus exacts, et je fus assez heureux pour vérifier en effet, par quatorze analyses, ce que toutes les analogies permettaient de prévoir.

J'ai trouvé ainsi que dans tous les minéraux en question, la somme de l'oxigène des corps qui représentent les bases, est à celle qui représente les acides dans le rapport exact de 1 à 3.

Pour plus de clarté, j'ai exposé dans un tableau les résultats que j'ai obtenus.

Les minéraux différens y sont rangés dans un ordre tel que le spinelle et le fer magnétique, comme les corps dans lesquels le type de la composition de toute la série est exprimé de la manière la plus simple, se trouvent aux deux extrémités, tandis que le chromate de fer et la franklinite, dont la composition est la plus compliquée, se trouvent au milieu de la série.

Pendant le cours de ces analyses, j'ai eu surtout à combattre la difficulté de séparer complétement l'alumine de la magnésie, en raison de la forte affinité chimique que ces deux terres ont l'une pour l'autre. Pour connaître les limites de cette affinité et pour voir

s'il serait possible de produire peut-être par la voie humide une combinaison artificielle de ces deux terres, analogue à la composition du spinelle, j'ai fait les expériences suivantes.

J'ai fait la dissolution de quantités d'alun et de sulfate de magnésie, telles que l'oxigène de la magnésie se trouvât à celui de l'alumine dans le rapport de 1 à 3; et, après avoir versé dans le mélange une quantité suffisante de sel ammoniac, pour maintenir la magnésie dissoute, j'ai précipité l'alumine par l'ammoniaque. Néanmoins presque toute la quantité de la magnésie était entraînée avec l'alumine, dont elle ne pouvait être séparée que très imparfaitement par la potasse caustique.

En précipitant un mélange semblable, avec la seule exception que la quantité de la magnésie y était une fois plus grande, la moitié de cette dernière restait dissoute dans la liqueur, tandis que le reste se combinait avec l'alumine dans la proportion indiquée.

Ce précipité séché et exposé à une très forte chaleur, dans un creuset de platine, acquiert une si forte densité de structure, qu'il est extrêmement difficile de le dissoudre dans les acides.

Curieux de savoir si cette loi de l'affinité chimique produirait des effets analogues entre le protoxide et le peroxide de fer, et s'il serait possible d'obtenir peut-être du fer magnétique par une combinaison artificielle, j'ai fait des épreuves semblables. J'ai mêlé une dissolution d'alun, composée de sulfate de peroxide de fer et de sulfate d'ammoniaque, avec une solution de protosulfate de fer, dans des proportions telles que l'oxigène du pro-

toxide et celui du peroxide contenu dans la liqueur, étaient exactement entre eux dans la proportion de 1 à 3.

Au moment où le mélange s'effectue, la liqueur prend une couleur rouge-jaunâtre, et l'ammoniaque donne un précipité brun très foncé, qui a exactement les mêmes caractères que celui produit par l'ammoniaque dans une dissolution hydrochlorique de fer magnétique cristallisé naturel.

Le précipité ne s'altère nullement au contact de l'air, et il est si magnétique même sous l'eau, qu'on pourrait l'en extraire entièrement avec le barreau aimanté, si l'adhésion de l'eau ne s'y opposait pas.

J'ai séparé et séché ces précipités avec précaution, et j'ai rempli de petits tubes de verre avec des quantités déterminées de cette poudre, puis j'ai soudé à l'aide du chalumeau, les deux extrémités de ces tubes. Ensuite j'ai préparé des tubes semblables remplis de quantités égales d'oxide magnétique naturel réduit en poudre, pour les comparer aux précédens, et j'ai trouvé à l'aide d'une aiguille aimantée très sensible, suspendue au dessus d'un disque gradué de verre, que le fer magnétique obtenu par la voie humide est doué de la même force magnétique que le fer magnétique naturel cristallisé en octaèdre. Exposée à une haute température, à l'accès de l'air, la poudre artificielle se change en peroxide, et perd immédiatement sa force magnétique.

Il était donc évident que l'affinité chimique entre le protoxide et le peroxide de fer avait agi ici d'une manière entièrement analogue à celle qu'on observe lorsque l'alumine se précipite avec la magnésie, pour former une combinaison de la même composition, comme le spinelle.

Pour reconnaître aussi dans ces expériences les li-
tes possibles de cette affinité, j'ai employé un mé-
ıge, dans lequel l'oxigène du protoxide et du peroxide
trouvaient dans le rapport de 2 : 3.

J'ai obtenu un précipité d'une couleur semblable ;
ıis, laissé au contact de l'air, il se couvrit peu à peu
ıne pellicule d'oxide hydraté rouge, preuve qu'il s'y
ouvait encore entremêlée une certaine quantité de pro-
:ide de fer dans son état naturel.

Le précipité était magnétique sous l'eau, comme le
écédent, mais séché et soumis à l'épreuve de l'aiguille
nantée, il présentait une intensité beaucoup plus fai-
: que le précédent.

En préparant des mélanges de manière que l'oxi-
ne du protoxide et du peroxide s'y trouvent dans
rapport de 1 : 4, de 1 : 5 ou de 1 : 6, on obtient des
écipités qui ne s'altèrent nullement au contact de l'air,
i sont magnétiques sous l'eau ; mais dont la force ma-
étique diminue à mesure que la quantité du peroxide
ccroît dans le mélange.

Les faits que je viens d'exposer peuvent donc être re-
:dés comme des preuves synthétiques qui confirment
ıne manière suffisante les résultats donnés par l'ana-
e, et ils autorisent à en tirer les conclusions suivantes :

1° La propriété magnétique du fer magnétique, quelle
e soit la manière dont il se produit, est le pur effet d'une
nbinaison chimique, elle dépend uniquement de la
oportion fixe de 1 : 3, entre la quantité de l'oxigène
protoxide et celle du peroxide ;

2° La présence d'une petite quantité de fer magnéti-
e, dans un corps quelconque, lui communique la pro-

priété d'agir sur l'aiguille aimantée, soit que cette quantité de fer magnétique y entre comme principe accidentel par voie de mélange, soit qu'elle y entre comme principe essentiel et par voie de combinaison.

Ce sont ces deux suppositions qui peuvent donner une explication suffisante pour toutes les anomalies qu'on observe relativement à la propriété magnétique et à la loi de la composition chimique dans un grand nombre de corps, soit artificiels, soit naturels.

Les anomalies qu'offrent, par exemple, les formules de composition des battitures de fer, s'évanouissent en réfléchissant que ces battitures ne sont rien autre chose que des mélanges accidentels de protoxide de fer et d'une certaine quantité de la combinaison fixe de peroxide et de protoxide. Ces mélanges, variables selon les circonstances qui favorisent plus ou moins l'oxidation, sont analogues à ceux qu'on obtient en chauffant à l'accès de l'air l'oxide hydraté de fer entremêlé d'une substance carbonifère, à l'exception seule que le fer magnétique obtenu dans ce dernier cas est le résultat d'une désoxidation, tandis que dans le premier cas, il se forme par oxidation.

Quant aux anomalies qu'offrent les minéraux, à l'égard de la propriété magnétique, elles sont encore beaucoup plus frappantes; mais je crois qu'il n'y a pas un seul cas qui ne puisse trouver sa complète solution dans les suppositions que nous venons d'établir.

Ce sont surtout les minéraux qui s'attachent par l'isomorphie à la famille des aluminates, qui sont les plus remarquables sous ce rapport. Leur formule de composition donne une preuve incontestable que la propriété

magnétique tient toujours à une certaine quantité d'oxide magnétique de fer. Il resterait seulement la question de savoir si cette quantité variable doit être regardée dans ce corps comme principe de mélange ou comme principe de combinaison chimique. La formule permet les deux suppositions.

Comme l'exemple le plus frappant que je connaisse, je cite seulement la franklinite, qui offre dans toutes ses propriétés physiques une très grande analogie avec le fer magnétique.

L'analyse démontre que ce minéral est composé de 68 pour 100 d'oxide magnétique de fer, de 18 pour 100 de sesqui-oxide de manganèse et de 10 pour 100 d'oxide de zinc. Abstraction faite de l'oxide magnétique de fer, on trouve pour les deux autres élémens, la même formule de composition. Avec autant de raison, on doit regarder la variété magnétique du chromate de fer comme composée de spinelle, de chromate de fer et de fer magnétique; et une variété magnétique du spinelle noir, comme un mélange de pleonaste et de fer magnétique.

Sans vouloir entrer davantage dans ces réflexions, je me borne à citer encore le fer oligiste et le fer titané. Car il est assez remarquable, que c'est justement la variété cristallisée, pseudomorphique du fer oligiste, en octaèdres réguliers, qui est la plus fortement attirable à l'aimant, de sorte qu'on devrait croire que l'influence seule d'une petite quantité de fer magnétique, entremêlée au peroxide, a produit cette pseudomorphose.

En admettant l'isomorphie entre l'oxide titanique et le peroxide de fer, on a tout droit de croire que la propriété magnétique de quelques variétés du fer titané dérive de la même cause.

ÉLÉMENS ISOMORPHES.	SPINELLE BLEU.		SPINELLE ROUGE.		PLEONASTE (OURAL).		PLEONASTE (MORGONI).		PLEONASTE (VÉSUVE).		PLEONASTE (SIBÉRIE).	
Poids des élémens.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.
Silice	2,25	1,12	2,02	1,02	2,5	1,25	1,23	0,61	2,38	1,19	1,79	0,90
Alumine	68,94	32,20	69,01	32,23	65,27	30,28	66,89	31,28	67,46	31,59	59,66	27,36
Protoxide de chrôme	»	»	1,10	0,32	»	»	»	»	»	»	0,73	0,21
Magnésie	25,72	9,95	26,21	10,14	17,58	6,70	23,61	9,14	25,94	10,0	17,7	6,91
Protoxide de fer	3,49	0,17	0,71	0,16	13,97	3,18	8,07	1,83	5,16	1,15	19,29	4,39
Protoxide de manganèse	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Somme	100,40	42,78	99,05	43,90	99,32	41,31	99,80	42,86	100,84	42,93	99,16	40,27
Proportion de l'oxigène.	10,72 : 32,20 :: 1 : 3		10,30 : 32,55 :: 1 : 3		9,88 : 30,28 :: 1 : 3		10,97 : 31,28 :: 1 : 3		11,15 : 31,59 :: 1 : 3		11,30 : 28,07 :: 1 : 3	

ÉLÉMENS ISOMORPHES.	AUTOMOLITHE.		AUTOMOLITHE.		CHROMATE DE FER.		CHROMATE DE FER.		FRANKLINITE.		FER MAGNÉTIQUE.	
Poids des élémens.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.	Centièm.	Oxigène.
Silice	3,84	1,93	1,22	0,61	0,83	0,41	»	»	0,40	026	traces.	traces.
Alumine	55,14	25,72	51,09	26,66	13,85	6,46	11,85	5,43	0,73	0,30	traces.	traces.
Protoxide de chrôme	»	»	»	»	54,91	16,36	60,04	17,94	Peroxide magnét. 68,88		»	»
Magnésie	5,25	2,00	2,33	0,85	9,69	3,24	7,45	2,88	Peroxide de fer. 47,52	14,56	Protoxide de fer. 69,0	21,15
Protoxide de fer	5,85	1,33	4,55	1,39	18,97	4,31	20,13	4,58	Protoxide de fer. 21,54	4,86	Protoxide de fer. 31,0	7,05
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	»	»	»	»	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

ur un Essai de Traitement du Cuivre gris de Sainte-Marie-aux-Mines par Coupellation directe, exécuté en 1832 dans les usines de Poullaouen;

PAR M. P. BERTHIER.

M. Junker, directeur des mines de Poullaouen, ant eu à sa disposition une quantité assez considérable minerai de cuivre gris argentifère, de Sainte-Marie, l'état de schlich, a profité de cette circonstance pour sayer de soumettre en grand ce minerai à la coupellaon directe, afin de voir s'il y aurait de l'avantage à ivre ce mode de traitement. Comme ces essais ont eu n plein succès, il importe d'en conserver le souvenir, de donner connaissance des résultats à toutes les ersonnes qui prennent intérêt aux progrès de la métalurgie. C'est ce qu'il me sera facile de faire, grâce à la omplaisance de M. Junker, qui, en me transmettant e procès-verbal de l'opération, a bien voulu y joindre ne collection complète de tous les produits recueillis l'heure en heure. On verra que l'essai et l'examen himique des plus importans de ces produits, ont mis n parfaite évidence l'effet des différentes réactions qui e manifestent dans le travail métallurgique.

Le minerai de Sainte-Marie (Haut-Rhin) est un cuivre ris arsenical et un peu antimonial, qui renferme jusu'à un centième d'argent; mais à cause de cette ri-

chesse même, on ne pousse pas le lavage des schlichs jusqu'à son dernier terme, en sorte qu'il y reste toujours une assez grande quantité de gangue, et que par suite leur teneur en argent est beaucoup moindre que celle du minerai trié. Pour l'essai métallurgique de Poullaouen, on en a employé de plusieurs sortes, dont la richesse variait de 0,0053 à 0,0073. On peut admettre que le mélange contenait 0,0064 d'argent, 0,26 de cuivre au plus, et 0,22 de gangue au moins. La gangue se compose de quartz, mêlé de matières argileuses, et d'environ 0,09 de son poids de sulfate de baryte.

Après différens tâtonnemens, on s'est décidé à conduire l'opération comme il suit : La coupelle ayant été battue d'après la méthode ordinaire, mais avec plus de soin, on l'a chargée de 10,867 kil. de plomb d'œuvre en saumons. Le vent lancé sur le métal en fusion, était amené par une buse, dont le diamètre extrême était de $0^m,029$, et il faisait monter l'eau du manomètre de $0^m,8$ à $0^m,9$. Après avoir enlevé 300 kil. d'*abzugs*, on a fait couler environ 1,000 kil. de litharge marchande; et alors, ayant arrêté le vent, on a répandu 1,045 kil. de minerai cuivreux sur le bain, le plus également qu'il a été possible, à l'aide d'une grande cuiller en fer, qui avait été façonnée pour cet usage. Il y a eu d'abord une décrépitation assez vive, qui a duré quelques minutes. Il s'est dégagé d'abondantes vapeurs arsenicales, dont l'odeur s'est fait sentir principalement du côté de la tuyère. La matière s'est fondue en se boursoufflant considérablement, et il s'est produit une scorie noirâtre, très bulleuse, légère, semblable à un abstrich (n° 1), au milieu de laquelle on voyait çà et là de petits

mas de matte liquide, semblable à des taches d'huile. ette matte étant argentifère, on l'a triée avec soin, et n l'a rejetée sur le bain.

A cette époque, on a rendu le vent, en le dirigeant vers partie antérieure du fourneau, et on a rouvert la voie es litharges. Il s'est écoulé des scories (n° 2) assez emblables aux précédentes, et mêlées de beaucoup de atte, que l'on en a séparée. Au bout de huit heures, a matte a cessé de se montrer, et les scories (n° 4) nt pris une teinte beaucoup plus claire. Après la ixième heure, les scories (n°s 6 et 7) sont devenues eaucoup plus plombeuses. Enfin, quatorze heures près l'introduction du minerai, la période de la *scorification* a été terminée, on a retiré les dernières scories n° 10), et la coupellation, proprement dite, a commencé. Elle a duré 22 heures, et il en est résulté des litharges cuivreuses, les unes d'un jaune sale et les autres rouges, que l'on a séparées des premières par le triage. Le refroidissement de la coupelle et l'enlèvement du gâteau d'argent, ont exigé une heure; et comme il avait fallu:

1 heure pour battre la coupelle,
1 heure pour l'arrangement des barres de plomb,
1 heure pour placer le chapiteau,
9 heures pour faire fondre le plomb,
1 heure pour enlever les abzugs,
2 heures pour faire écouler les premières litharges,
2 heures pour faire écouler 1,000 kil. de litharge marchande,

L'opération a eu une durée totale de 56 heures.

Les coupellations ordinaires de plomb pur, ne durant,

terme moyen, que 48 heures, on voit qu'il a fallu 8 heures pour scorifier les 1,045 kil. de minerai de cuivre.

Le travail a, d'ailleurs, marché très régulièrement, sans accident, et n'a présenté aucune difficulté. Seulement, il a été nécessaire de chauffer beaucoup plus fortement le fourneau pour effectuer la scorification, qu'on ne le fait pour coupeller le plomb d'œuvre, et à cause de cela, il a fallu employer du bois de corde pour combustible, au lieu de fagots dont on fait usage ordinairement; mais d'un autre côté à la fin de la scorification, la température s'est trouvée tellement élevée, que l'on a pu continuer le travail pendant un assez longtemps, sans qu'il fût nécessaire de mettre du combustible dans la chauffe.

La consommation totale a été de 1,400 fagots et une corde de bois.

Les produits de l'opération ont été :

300 kil. d'abzugs.

810 kil. de litharge marchande.

980 kil. de scories silicatées.

1,250 kil. de scories sulfatées.

5,685 kil. de litharges à revivifier.

525 kil. de litharges, contenant 0,0002 d'argent.

1,800 kil. de fonds de coupelle.

15 kil. 500 d'argent en gâteau, qui se sont réduits à 15 kil. 075 au raffinage.

Et enfin, 2 kil. 85 de grenailles d'argent, disséminées dans la coupelle.

Si l'on prenait pour teneur en plomb de ces différens produits, celle que l'on détermine au moyen d'un essai

par la voie sèche, ainsi que cela se pratique à Poullaouen, on trouverait que l'opération aurait fait éprouver une perte totale de 1,800 kil. de ce métal, c'est-à-dire, de plus de 16 pour 100; mais ce calcul serait tout-à-fait inexact, parce que les essais par la voie sèche indiquent toujours, pour les matières plombeuses, une richesse très notablement inférieure à ce qu'elle est réellement. La perte en plomb ne peut pas être considérable, et elle se réduirait certainement à très peu de chose, si l'on prenait toutes les précautions nécessaires pour recueillir les matières métalliques qui sont entraînées, par volatilisation ou autrement, avec les produits gazeux de la combustion.

L'essai du minerai, du plomb d'œuvre et de tous les produits de la scorification pour argent, a d'ailleurs prouvé que l'on n'avait pas éprouvé la plus légère perte sur ce métal.

L'analyse des principaux produits de l'opération a donné les résultats suivans :

SCORIES.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 6.
Silice	0,200	0,140	0,140	0,090	0,062
Protoxide de fer	0,060	0,055	0,010	0,060	0,022
Oxide de zinc	»	0,015	0,010	0,024	»
Chaux	0,014	0,020	0,015	0,010	»
Baryte	»	0,007	0,007	0,008	»
Oxide de cuivre	0,026	0,030	0,020	0,016	0,030
Oxide d'antimoine	} 0,050	} 0,010	0,060	0,015	»
Acide arsénieux		0,050	0,040	0,015	0,100
Sulfate de plomb	0,040	»	»	»	0,040
Oxide de plomb	0,610	0,673	0,698	0,762	0,746
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

	N° 7.	N° 8.	N° 9.	N° 10.
Silice.	0,040	0,015	0,012	»
Protoxide de fer. . . .	0,030	0,025	»	[illegible]
Oxide de cuivre	0,030	0,020	0,040	[illegible]
Oxide d'antimoine. . .	0,020	0,005	0,005	[illegible]
Acide arsénieux. . . .			0,010	
Sulfate de plomb. . . .	0,150	0,180	0,148	0,1[illegible]
Oxide de plomb	0,730	0,755	0,785	0,7[illegible]
	1,000	1,000	1,000	1,[illegible]

(N° 1). Premières scories. Elles sont très brillantes, noires, opaques, très magnétiques, et ressemblent à des scories de forge. Leur poussière est grise. L'acide muriatique les attaque complétement ; l'acide acétique leur enlève seulement 0,23 d'oxide de plomb, sans faire gelée. Fondues avec 2 p. de flux noir et 0,5 de borax, elles donnent 0,59 de plomb aigre, qui ne laisse qu'une trace d'argent à la coupellation.

(N° 2). Secondes scories. Compactes, sans bulles, à cassure inégale ou conchoïde luisante, mais peu éclatante, d'un noir tirant sur le gris olivâtre, très magnétiques.

(N° 3). Troisièmes scories. Compactes, à cassure lisse ou grenue, d'un gris foncé olivâtre, opaques. Elles donnent à l'essai 0,595 de plomb cuivreux, [illegible] malléable et qui laisse à la coupellation 0,00005 d'argent.

(N° 4). Quatrièmes scories. Elles ressemblent [illegible] précédentes. L'acide acétique leur enlève 0,29 d'o[illegible] de plomb, mêlé d'un peu d'oxide de fer et d'oxid[illegible] zinc. Ces scories adhéraient à de la matte qui en [illegible] séparée exactement.

(N° 6). Sixièmes scories. Compactes et d'un gris brun, à cassure inégale ou grenue, presque matte. L'acide acétique leur enlève 0,45 d'oxide de plomb, mêlé d'un peu d'oxide de fer.

(N° 7). Septièmes scories. Compactes, à cassure inégale luisante, présentant quelques indices de lamelles, d'un brun chocolat clair, non magnétiques. L'acide acétique leur enlève 0,66 d'oxide de plomb. Elles donnent à l'essai 0,755 de plomb cuivreux, qui ne laisse à la coupellation qu'une trace d'argent inappréciable.

(N° 8). Huitièmes scories. Compactes, à cassure inégale grenue, présentant des indices de lamelles, et même quelques cristaux dans les cavités, d'un gris pâle non olivâtre.

(N° 9). Neuvièmes scories. Compactes, çà et là bulleuses, à cassure inégale grenue et à structure écailleuse comme la litharge, d'un rouge de brique pâle. L'acide acétique leur enlève 0,74 d'oxide de plomb, et le résidu est coloré en rouge par du protoxide de cuivre.

(N° 10). Dixièmes et dernières scories. Semblables aux précédentes, mais d'un rouge plus pâle et çà et là taché de verdâtre. Elles se rapprochent plus d'une véritable litharge que d'une scorie. L'acide acétique leur enlève 0,785 d'oxide de plomb pur. Elles donnent à l'essai 0,85 de plomb cuivreux, qui ne contient qu'une trace d'argent.

Les mattes qui se produisent en même temps que les premières scories, et qui accompagnent principalement les nos 4 et 5, sont compactes, à cassure lamelleuse, d'un gris foncé et peu éclatantes. Elles contiennent:

Sulfure de plomb....	0,49	2 at.
Sulfure de cuivre....	0,51	3
Arsenic............	trace.	
	1,00	

Quand on les traite par l'acide muriatique concentré et bouillant, tout le plomb se dissout, ainsi que plus de la moitié du cuivre, et il reste 0,20 de sulfure de cuivre, contenant seulement une trace d'arsenic. Fondue avec 2 p. de flux noir et 1 p. de carbonate de soude, elle donne 0,54 de plomb cuivreux, dont on extrait 0,0023 d'argent par la coupellation. On peut la coupeller directement avec 3 p. de plomb; mais alors, il y a perte, puisque l'on n'en retire que 0,0018 d'argent: cette perte provient de ce que la coupelle se fendille toujours sur les bords.

LITHARGES.

	N° 11.	N° 12.	N° 14.	N° 18.	[illegible]
Silice et sulfate de plomb	0,080	0,015	0,014	0,004	»
Protoxide de cuivre. . .	0,030	0,045	0,041	0,028	[illegible]
Oxide d'antimoine . . .	trace.	trace.	trace.	»	»
Oxide de plomb.	0,890	0,940	0,945	0,968	[illegible]
	1,000	1,000	1,000	1,000	[illegible]

(N° 11). Premières litharges jaunes, d'un jaune sale mélangé de rouge, et çà et là tachées de brun verdâtre. Elles donnent à l'essai 0,85 de plomb, qui ne contient qu'une trace d'argent.

(N° 12). Secondes litharges jaunes.

N° 14). Quatrièmes litharges jaunes. Elles donnent
essai 0,883 de plomb.

N° 18). Huitièmes litharges jaunes. Elles donnent
'essai 0,90 de plomb, qui ne contient qu'une trace
gent.

N° 39). Premières litharges rouges, qui se pro-
isent en même temps que les litharges jaunes (n° 12).
es sont considérées comme litharges marchandes.

Le cuivre se trouve presque en totalité à l'état de
ttoxide dans les litharges jaunes. Aussi, quand on
ite ces litharges par l'acide acétique, ne se dissout-il
une très petite quantité de ce métal, qui, sans doute,
st aussi à l'état de deutoxide. Le résidu est couleur de
ran : il peut également se dissoudre dans l'acide acé-
ue, mais seulement à la faveur d'une longue ébulli-
n, et probablement parce qu'il se change peu à peu
deutoxide, en absorbant l'oxigène de l'air. Dans les
arges rouges, le cuivre est partie à l'état de prot-
de et partie à l'état de deutoxide. Ainsi, par exemple,
itharge n° 39 contient 0,013 de deutoxide et 0,022
protoxide.

M. Junker a eu le soin de prendre des échantillons de
mb dans le bain métallique, d'heure en heure, pen-
t tout le cours de la coupellation proprement dite.
nalyse de ces échantillons nous donne le moyen de
uler la proportion des matières oxidées et non oxi-
s, aux époques les plus importantes du travail. Voici
omposition de quelques uns de ces plombs d'œuvre.

Plombs d'oeuvre.

	N° 27.	N° 29.	N° 31.	N° 33.	N° 3[illegible]
Cuivre.	0,0220	0,0150	0,0140	0,0140	[illegible]
Arsenic	trace.	trace.	trace.	trace.	tra[illegible]
Soufre.	trace.	trace.	trace.	trace.	tra[illegible]
Argent.	0,0032	0,0035	0,0045	0,0067	[illegible]
	0,0252	0,0185	0,0185	0,0207	[illegible]

(N° 27). Première prise d'essai, faite immédiatement à la fin de la scorification, et au moment de la production des premières litharges (n° 11). On y a trouvé une trace très notable d'arsenic.

(N° 29). Prise d'essai, faite 4 heures après la première.

(N° 31). Prise d'essai, faite 8 heures après la première.

(N° 33). Prise d'essai, faite 12 heures après la première.

(N° 37). Prise d'essai, faite 20 heures après la première et 3 heures avant l'éclair.

On peut maintenant se rendre aisément compte de tous les phénomènes qui ont eu lieu dans l'expérience métallurgique, exécutée à Poullaouen. A la première impression de la chaleur, le minerai de Sainte-Marie a exhalé d'épaisses vapeurs arsenicales. On sait, en effet, que lorsqu'on chauffe ce minerai en vase clos, il s'en dégage du sulfure d'arsenic, en proportion d'autant plus grande qu'on le chauffe plus fortement. Par suite du dégagement de ces vapeurs, il s'est boursoufflé, et il

bouillonné en se fondant; mais la matière s'est grillée en même temps qu'elle s'est ramollie et fondue, et il est résulté de ce grillage des oxides métalliques, qui se sont combinés avec la silice pour former les scories, et des vapeurs d'acide arsenieux et d'acide sulfureux, qui se sont dissipées par la cheminée. Chacun des métaux contenus dans le mélange, a immédiatement produit de l'oxide; mais relativement à leur masse, les plus oxidables en ont produit beaucoup plus que les autres. Aussi, le fer, le zinc et l'antimoine se trouvent-ils en totalité dans les scories, sans qu'il y en ait trace dans les litharges.

Lorsque l'on grille des sulfures multiples qui renferment du sulfure de plomb, on remarque qu'en général il se produit, dès le commencement, une grande quantité de sulfate de plomb. Cependant, on ne trouve pas trace de ce sel dans les scories siliceuses, si ce n'est pourtant dans les premières, et cela probablement parce que n'ayant pas été complétement fondues, elles ne sont pas absolument homogènes. Cette absence du sulfate de plomb est due à la présence de la silice qui en empêche la production, ou qui décompose à la chaleur rouge, avec dégagement d'acide sulfureux, celui qui aurait pu se former à une température moins élevée. Aussi voit-on que le sulfate de plomb commence à se montrer, quand la silice est sur le point de s'épuiser, et que les premières litharges, dites scories plombeuses, en contiennent une très forte proportion. Cette faculté de la silice, d'empêcher la formation de l'acide sulfurique et de donner lieu à un abondant dégagement de soufre, à l'état d'acide sulfureux, dans les grillages, a déjà été

observée ; mais on en a ici un nouvel exemple très remarquable. En effet, les 1,045 kil. de minerai contenaient environ 230 kil. de soufre; et si l'on calcule ce qui reste de ce combustible dans les scories à l'état d'acide sulfurique, on en trouve tout au plus 19 kil.: il s'en est donc dissipé au moins les onze douzièmes dans l'opération; tandis que si l'on eût traité une galène pure par le même procédé, il ne s'en serait dégagé que le tiers, tout au plus. A la vérité, dans le traitement du cuivre gris, il se volatilise une certaine quantité de sulfure d'arsenic, par le simple effet de l'échauffement; mais relativement à la masse totale, cette quantité n'est pas considérable. La gangue quartzeuse, qui restait dans le schlich de Sainte-Marie que l'on a traité à Poullaouen, loin d'être nuisible au succès de l'opération, lui a donc été, au contraire, très favorable; et si l'on adoptait ce mode de traitement, il est même probable que l'on trouverait de l'avantage à pousser le lavage des minerais encore moins loin. Peut-être, aussi, afin qu'il y ait toujours du quartz sur le bain métallique, pendant toute la durée de la scorification proprement dite, vaudrait-il mieux introduire le schlich par portions, à des intervalles réglés, que de l'y porter tout à la fois au commencement du travail, comme on l'a fait.

On a vu que les scories silicatées, qui se forment dans la première période de l'opération, sont toutes plus ou moins mélangées de petits amas d'une matte plombo-cuivreuse très fusible; cette matte provient uniquement de la réaction qu'exerce le plomb d'œuvre sur le minerai, au moment où l'on jette celui-ci sur le bain métallique fortement échauffé. Dans cette réaction, comme

le plomb est en grand excès, la portion des sulfures extro-négatifs (sulfure d'arsenic et sulfure d'antimoine) qui ne se volatilise pas ou qui n'est pas détruite par le grillage, est décomposée complétement, de telle sorte qu'il en résulte du sulfure, de l'arseniure et de l'antimoine de plomb; le sulfure, par la grande affinité qu'il a pour le sulfure de cuivre, se combine avec ce dernier pour constituer la matte, tandis que l'arseniure et l'antimoniure se dissolvent ou se répandent uniformément dans le plomb. Effectivement, il est évident qu'il y a une époque de la scorification où celui-ci doit renfermer une grande proportion d'arsenic, puisque les dernières scories silicatées (n° 6) en contiennent 0,10, et que l'on en trouve encore une trace notable dans le plomb n° 27, pris au moment de la production des premières litharges; mais malheureusement on n'a pas pu constater ce fait d'une manière directe, parce que l'on a omis de faire des prises d'essai dans le bain métallique au commencement et pendant la durée de la scorification proprement dite. Pour obvier à cette omission, et pour lever tous les doutes à ce sujet, j'ai fait en petit l'expérience suivante :

10 gr. de schlich de Sainte-Marie, bien desséché, ont été mêlés avec 25 gr. de plomb de chasse extrêmement menu, et exposés à une forte chaleur blanche dans un creuset couvert; puis, après le refroidissement, on a retiré la matière du creuset, on l'a concassée et on l'a fait fondre une seconde fois de la même manière, afin que la réaction entre les diverses parties puisse s'opérer complétement. Le culot métallique s'est aisément détaché du creuset; il était recouvert d'une petite quantité de

scories vitreuses brunes qu'on a pu enlever assez exactement, et après cela il a pesé 29 gr.; il se composait d'une matte lamelleuse, cassante, semblable à de la galène, qui pesait 11gr,5, et de plomb aigre, un peu bulleux, à cassure grenue, d'un gris noir, dont le poids a été trouvé de 17gr,5. On a analysé séparément chacun de ces produits; la matte a donné :

Sulfure de cuivre......	2gr,75
Sulfure de plomb......	7 ,75
Oxide de fer et de zinc..	0 ,25
Silice et alumine.......	0 ,75
	11 ,50

La silice, l'alumine et les oxides proviennent d'un mélange de scories; il n'y avait ni antimoine ni arsenic. Le plomb a donné :

Arsenic.......	0gr,55
Antimoine....	0 ,25
Cuivre.......	0 ,48
	1 ,28

Et en outre un peu de soufre, dont la quantité devait s'élever tout au plus à 0gr,10. Ces résultats montrent que les réactions ont réellement lieu comme on l'avait supposé. Quant au cuivre, on ne peut pas savoir d'une manière certaine à quel état il se trouve dans le plomb; il y est probablement pour la plus grande partie sous forme de sulfure et simplement disséminé, à moins qu'à raison de sa masse le plomb ne décompose une petite partie du sulfure de cuivre.

Dans une autre expérience semblable, on a soumis à la coupellation le plomb et la matte séparément, et l'on

a trouvé que celle-ci contenait un peu plus du tiers de l'argent du minerai, et que les deux autres tiers passaient dans le plomb.

Lorsque les scories appauvries en silice deviennent par cela même plus liquides, la matte s'en sépare aisément et elle se rassemble sur le bain où elle éprouve un grillage qui produit les scories sulfatées.

D'après la teneur en argent du plomb d'œuvre et du minerai employés dans l'opération, ainsi que des différentes prises d'essai qui ont été faites, on peut calculer d'une manière suffisamment approximative la proportion de plomb qui restait dans le bain métallique aux différentes époques du travail. Les saumons mis sur la coupelle et pesant ensemble 10867k, tenaient, terme moyen, 0,0012 d'argent. Après l'enlèvement des abzugs et des premières litharges, le plomb du bain était à 0,00135 de fin; il avait par conséquent dû se réduire à environ 9,500k. C'est alors que l'on a introduit dans le fourneau les 1045k de minerai; il y avait donc à cette époque au total 10,545k de matières contenant 19k,728 d'argent. A la fin de la scorification, le plomb (n° 27) était à 0,0032 de fin, son poids devait s'élever par conséquent à peu près à 6,165k; comme il contenait en même temps 0,022 de cuivre, ou au total 135k,6, c'est-à-dire 0,13 du poids du minerai, il s'ensuit que la moitié environ de ce métal a dû être oxidée pendant la scorification.

Le plomb (n° 29) qui restait 4 heures après la prise d'essai (n° 27), contenant 0,035 d'argent, devait être réduit à 5,600k. Le plomb (n° 31) qui restait 8 heures après la prise d'essai (n° 27), ayant une teneur de 0,0045, devait être réduit à 4,370 . La richesse du plomb (n° 33)

qui restait 12 heures après la prise d'essai (n° 27), étant de 0,0067, il devait s'être réduit à 3,000^k. Enfin, le plomb qui restait 20 heures après la prise d'essai (n° 27), ne devait plus peser que 540^k, puisqu'il contenait 0,0357 d'argent; il retenait encore 0,0045 de cuivre ou 2^k,43, ce qui équivaut à la centième partie de ce qu'en renfermait le minerai. En 20 heures il a passé 5,625^k de plomb à la coupellation, ou environ 280^k par heure. La proportion du cuivre a diminué successivement, et les litharges en ont entraîné des proportions successivement moindres aussi. Enfin, la scorification des 1045^k de minerai a fait disparaître 3,300$_k$ de plomb, ou 3 parties pour 1 partie de minerai, et le tiers du plomb total employé; il suit de là que si l'on ne craignait pas de trop enrichir l'œuvre, ou si on n'avait à sa disposition que du plomb pauvre, quatre parties de ce métal suffiraient pour traiter le minerai de Sainte-Marie par la méthode de Poullaouen. C'est pendant la scorification proprement dite, que la matière de la coupelle absorbe le plus d'oxide, et qu'il se volatilise le plus de plomb, parce que l'on est obligé d'élever beaucoup la température, afin de liquéfier les scories, et parce que le soufre et l'arsenic qui s'exhalent du minerai entraînent en se sublimant une grande quantité de plomb à l'état de combinaison. Malheureusement il n'y avait pas d'échantillon de la matière sublimée dans la collection envoyée à l'École des Mines; il aurait été fort intéressant de connaître exactement la nature de ce produit.

Les scories silicatées provenant de l'opération qui vient d'être décrite, n'ont pas été refondues isolément, non plus que les scories sulfatées; les unes et les autres

ont dû être passées au fourneau à manches avec différens résidus cuivreux qui sont au nombre des produits de l'établissement; mais on a réduit la totalité des litharges en les chauffant au four à reverbère avec un mélange de charbon, tout comme cela se fait pour les litharges ordinaires. Les 5685^{k} de litharges cuivreuses ont passé en 24 heures et ont produit 4295^{k} de plomb et 990^{k} de crasses, ou 0,75 de plomb et 0,174 de crasses, et la consommation en combustible a été de $3\frac{1}{4}$ cordes de bois. Dans le même espace de temps on réduit $9{,}400^{k}$ de litharges ordinaires, qui produisent $8{,}000^{k}$ de plomb et 820^{k} de crasses, ou 0,85 de plomb et 0,087 de crasses, et la consommation en combustible est alors de 4 cordes de bois. Le plomb qui coule au commencement de l'opération est presque pur, mais peu à peu il entraîne du cuivre, et la seconde moitié contient au moins un centième de ce métal. Les crasses sont en petits morceaux scoriformes, un peu micacées et d'un noir grisâtre; deux échantillons différens ont été trouvés composés de :

	(N° 48.)	(N° 51.)
Silice	0,090	0,090
Protoxide de fer....	0,045	0,080
Oxide de zinc......	0,025	0,035
Oxide de cuivre....	0,045	0,055
Oxide d'antimoine..	trace	trace
Oxide de plomb....	0,715	0,635
Chaux............	0,040	0,060
Magnésie..........	0,010	0,010
Arsenic...........	trace	trace
Soufre............	»	0,015
Charbon mélangé...	0,030	0,020
	1,000	1,000

Les dernières scories fondues avec 2 parties de flux noir et $\frac{1}{2}$ partie de borax, ont donné 0,565 de plomb cuivreux, qui a laissé une trace d'argent par la coupellation. Les 9,900[k] de crasses devaient, d'après ces analyses, contenir environ 50[k] de cuivre, et comme les litharges devaient en renfermer au moins 120[k], le plomb a dû en entraîner plus de 70[k].

On a essayé aussi à Poullaonen de scorifier le minerai de Sainte-Marie sur un bain de plomb, en le mêlant préalablement avec un poids de litharge égal au sien. Les phénomènes ont été les mêmes, seulement on n'a pas aperçu de matte dans les scories, probablement parce que celles-ci, très chargées d'oxide de plomb, étaient plus fluides que celles qui se produisent quand on traite le minerai sans mélange. L'addition de la litharge aurait l'avantage d'accélérer un peu la marche de l'opération, mais comme cet avantage ne compense pas l'inconvénient d'introduire dans les coupelles des matières plombeuses pauvres en argent, on a en définitive préféré traiter le minerai sans mélange.

Si l'on voulait employer, pour traiter le minerai de cuivre, un agent plombeux oxidant, aucune matière ne serait plus propre à servir à cet usage que les scories sulfatées qui sont un des produits du traitement du minerai, et on trouverait en même temps dans cet emploi un moyen simple de désulfater ces scories. J'ai fait quelques essais en petit avec les scories dont l'analyse est rapportée sous le (n° 8), et qui renferment 0,18 de sulfate de plomb. Voici quels en ont été les résultats : 10 gr. du schlich cuivreux employé à Poullaonen, chauffés graduellement avec 10 gr. de la litharge (n° 8),

e sont fondus en bouillonnant, mais sans se boursouf-ler, et ont donné une scorie compacte, sans bulles, vi-reuse, d'un noir luisant et opaque, et un culot métalli-|ue pesant $10^{gr},5$, mou, mais cassant, gris, lamellaire et out-à-fait semblable à la matte de Poullaouen; et ce :ulot ayant été fondu avec 100 gr. de litharge, il en est 'ésulté 23 gr. de plomb cuivreux, qui par coupellation ı laissé $0^{gr},076$ d'argent. Si l'on déduit de ce poids celui le l'argent contenu dans la litharge, il reste à très peu ›rès la proportion de ce métal que le minerai donne à 'essai. L'on s'est assuré d'ailleurs qu'il ne restait pas l'argent dans la scorie en en fondant 10 gr. avec 20 gr. lc flux noir et 5 gr. de borax, et en coupellant le culot le plomb qui en est résulté : ce culot était très aigre et pesait 19,2; il a bien passé à la coupelle avec addition le 10 gr. de plomb d'orfèvre, mais il n'a laissé qu'une trace d'argent impondérable. En augmentant la propor-tion de la litharge, on a une proportion un peu moindre de matte, mais cette matte ne contient pas à beaucoup près tout l'argent que renferme le minerai, d'où il suit qu'une portion considérable de ce métal est amenée à l'état d'oxide par l'acide sulfurique, et reste à cet état en combinaison dans les scories. Ainsi, en ajoutant au minerai de cuivre de Sainte-Marie à peu près un poids égal au sien de scories sulfatées, on accélérerait beau-coup sa scorification, c'est-à-dire sa transformation en scories silicatées et en matte plombo-cuivreuse, et sans courir le risque de perdre la plus petite trace d'argent dans les scories.

Par le procédé de scorification tel qu'il a été pratiqué à Poullaouen, on sépare bien la totalité de l'argent con-

tenu dans le minérai; mais le cuivre n'est obtenu que combiné avec une grande quantité de matière plombeuse tout comme dans le procédé de la liquation. C'est en général un inconvénient; néanmoins partout où, comme à Poullaouen, on pourra vendre la litharge pour servir à la fabrication de la céruse, par la méthode de Clichy, comme l'extraction du cuivre s'opérera presque sans frais par la voie humide, le mélange des matières plombeuses ne serait plus un inconvénient, et l'emploi du procédé serait très avantageux.

J'ai proposé il y a déjà long-temps (*Ann. des Mines*, tome II, page 121) pour le minerai de Sainte-Marie, un mode nouveau de traitement qui consiste à le faire digérer à chaud dans l'acide sulfurique, après l'avoir grillé. Si l'on adoptait ce mode, on extrairait la plus grande partie du cuivre à l'état de sulfate, et il se pourrait qu'on se trouvât embarrassé de ce sel, et qu'il fallût absolument le décomposer pour en extraire le cuivre métallique. Il y aurait plusieurs moyens d'opérer cette décomposition; mais comme le sulfure et le sulfate de cuivre se décomposent réciproquement avec une grande facilité, j'ai pensé que la même réaction s'exercerait entre ce sel et le minerai de Sainte-Marie, et qu'il pourrait résulter de cette réaction une désulfuration complète de ce minerai, en même temps qu'on effectuerait la réduction du sulfate. L'expérience ayant confirmé cette prévision, j'ai cherché par tâtonnement dans quelle proportion il conviendrait de mêler les deux matières pour arriver à séparer la totalité de l'argent et la plus grande partie du cuivre du minerai, et j'ai trouvé qu'en employant 1,9 de sulfate de cuivre cristallisé en poudre, ou 1,3 de sulfate de

cuivre anhydre pour une partie du schlich traité à Poullaouen on obtient 0,65 de cuivre rouge bien ductile qui, coupellé avec quatorze fois son poids de plomb, laisse 0,0063 d'argent pur, ce qui est, à très peu près, la proportion qu'en contient le minerai. La scorie qui recouvre le cuivre est bien fondue, compacte et d'un noir métalloïde : 10 gr. de cette scorie réduits par le flux noir donnent un culot métallique, d'un rouge pâle, cassant, semblable au speiss, qui pèse 1gr,6 et qui passe bien à la coupellation avec dix fois son poids de plomb, mais qui ne laisse qu'une trace insignifiante d'argent. D'après la quantité de cuivre que donne le mélange de sulfate et de minerai, on voit que celui-ci en produit environ 0,14, et qu'il en reste par conséquent à peu près 0,12 dans les scories. Si l'on fondait ces scories au fourneau à manche on en retirerait du cuivre antimonial et qu'il faudrait soumettre au raffinage, mais qu'il ne serait pas nécessaire de coupeller, puisqu'il ne renfermerait qu'une trace d'argent. Quant au cuivre argentifère qui serait le principal produit de ce mode de traitement, le meilleur usage que l'on en pourrait faire serait de s'en servir pour en faire avec l'argent des alliages propres à être employés dans les arts.

En traitant la litharge cuivreuse par l'acide acétique, la plus grande partie du cuivre resterait non dissoute à l'état de protoxide, mêlé avec quelques matières terreuses et avec une petite quantité de sulfate de plomb, et après l'avoir réduit, on le purifiérait par le raffinage. Quant au deutoxide de cuivre, il se dissoudrait avec l'oxide de plomb; mais on sait qu'il suffirait de plonger des lames de plomb dans la liqueur pour en précipiterla totalité du cuivre.

Pour extraire le cuivre des scories sulfatées, il conviendrait de griller ces scories réduites en poudre dans un four à réverbère, avant de les traiter par l'acide acétique. Par ce moyen, le protoxide de cuivre amené à l'état de deutoxide se dissoudrait dans l'acide et serait ainsi séparé du sulfate de plomb qui resterait dans le résidu.

Si l'on mélangeait le schlich de Sainte-Marie avec une proportion de sulfate moindre que celle qui a été indiquée plus haut, on n'obtiendrait qu'une matte cuivreuse, mais dans laquelle se trouverait tout l'argent; ou à la fois du cuivre et de la matte. Si au contraire on dépassait cette proportion, on aurait d'autant moins de cuivre que l'on emploierait plus de sulfate, et les scories ne se fondant que difficilement pourraient retenir les grenailles métalliques.

Note sur la Réflexion de la Chaleur rayonnante;

PAR M. MELLONI.

(Lue à l'Académie des Sciences, le 2 novembre 1835.)

On sait, par les recherches de Leslie et de Rumford, que les rayons calorifiques se réfléchissent plus ou moins abondamment sur les corps selon la nature et le poli des surfaces; mais quel est dans chaque cas particulier le rapport de la quantité de chaleur réfléchie à la quantité incidente? Les résultats que j'ai obtenus sur la transmission immédiate de la chaleur rayonnante à travers plusieurs substances solides et liquides permettent de résoudre cette question avec beaucoup d'exactitude.

Lorsque les rayons calorifiques arrivent perpendicu-

ement à la surface antérieure d'une plaque diathermane faces parallèles, ils y subissent une certaine réflexion, énètrent ensuite dans l'intérieur, s'y absorbent en parie, parviennent à la seconde surface, s'y réfléchissent encore, et ressortent enfin dans l'air en poursuivant leur lirection primitive. Or, il y a certains cas où l'absorpion intérieure est nulle, et où, par conséquent, la diférence entre la quantité de chaleur incidente et la quanité transmise se trouve précisément égale à la valeur des éflexions produites sur les deux surfaces de la lame. Le el gemme est la substance qui présente ce fait dans sa lus grande simplicité. On sait que des lames bien pures t bien polies de cette substance transmettent 0,923 de chaleur incidente, et cela quelle que soit leur épaisur et la nature des rayons calorifiques, ou les modications que ces rayons peuvent avoir préalablement bies dans leur passage à travers d'autres lames.

Pour fixer les idées, considérons deux plaques de sel emme, la première d'un millimètre, et la seconde de ix. D'après ce que nous venons de dire, la transmission e la plaque épaisse sera égale à la transmission de la laque mince; et si nous divisons par la pensée la premìère de ces plaques en dix couches, ayant chacune un millimètre d'épaisseur, la force absorbante des neuf ouches d'un millimètre postérieures à la première n'aura ucune valeur appréciable. Donc, si les rayons éprouvent ıne absorption quelconque, ce ne peut être que pendant eur passage à travers la première couche. Supposons our un moment que cela ait lieu. Dans cette hypothèse, es molécules qui composent la première couche d'un millimètre d'épaisseur retiendront tout ce qui n'est pas omplétement transmissible par le sel gemme, et la

quantité de h aleur perdue dans le trajet par l'une ou l'autre lame, c'est-à-dire 1 — 0,923 ou 0,077, ne sera que la somme des rayons absorbés ou retenus et des rayons réfléchis aux deux surfaces. Cela posé, que l'on reçoive la chaleur rayonnante de la source sur une des deux plaques, la plus mince, par exemple, et qu'on transmette ensuite les rayons calorifiques émergens par l'autre. L'absorption ou *épuration* supposée aura lieu dans la première, et il ne parviendra plus sur la seconde que des rayons entièrement transmissibles par la substance qui la compose, sauf la quantité perdue dans les deux réflexions; de manière que la perte subie par ces rayons dans la traversée de la seconde plaque devra être *nécessairement moindre* que 0,077. Mais l'expérience montre que dans ce trajet il y a encore 0,923 exactement de chaleur transmise, et 0,077 de chaleur perdue; donc aucune absorption n'a eu réellement lieu dans la première traversée, et la quantité 0,077 exprime uniquement la perte produite par la réflexion du rayonnement calorifique à la première et à la seconde surface de chaque lame.

Comme la nature de la source rayonnante n'influe pas sur la transmission du sel gemme, il est évident que tous les rayons calorifiques éprouvent la même perte de 0,077 par l'ensemble des deux réflexions, à l'entrée et à la sortie de chaque lame de sel gemme. On en peut dire autant des différens rayons lancés par la même source, car la perte 0,077 est encore constante pour les chaleurs émergentes de toutes sortes d'écrans exposés à l'action d'un rayomnement calorifique quelconque.

Veut-on savoir maintenant les valeurs propres de chacune des deux réflexions? On y parviendra avec la plus grande facilité. En effet, appelons R la réflexion pour

é de chaleur incidente, 1—R sera la quantité qui rera dans l'intérieur de la lame, et R (1—R) la :ion que celle-ci éprouvera sur la surface postérieure; absorption du sel étant nulle, toute la quantité 1—R : à la seconde surface et s'y réflechit dans le rapport : 1. Or la somme des deux réflexions ajoutée à la tité transmise 0,923, doit reproduire la quantité de ur incidente que nous supposons égale à l'unité. ura donc l'équation :

$$R + R\,(1 - R) + 0{,}923 = 1 \quad (1),$$

l'on tire :

$$R = 1 \pm \sqrt{0{,}923} = 1 \pm 0{,}9607.$$

premier signe du radical conduisant à un résultat de, dans le cas qui nous occupe, doit être rejeté : lexion à la surface antérieure de la lame sera donc 0,9607 = 0,0393 sur l'unité incidente; et tel sera le rapport de la seconde réflexion relativement à la tité de chaleur qui parvient à la surface postérieure

---

La chaleur réfléchie à la seconde surface retombe évidemment première et y subit dans l'intérieur de la lame une troisième on qui en renvoie une portion sur la seconde surface : celle-ci se it encore partiellement vers la première, et ainsi de suite. Or acile de voir que dans le cas où la lame est perpendiculaire à la on du rayonnement, il y a toujours une portion de chaleur qui la lame et se réunit au faisceau transmis, après avoir éprouvé 3, etc., réflexions. Quoique ces portions ajoutées aient une très valeur, comme elles sont en nombre infini, on pourrait croire ur somme constitue une portion sensible de l'effet calorifique é par le thermo-multiplicateur, qui se trouve placé dans la on des rayons, et alors on objecterait avec raison que l'équa- $+ R\,(1 - R) + 0{,}923 = 1$ ne serait plus exacte, car elle résulte supposition que le nombre 0,923 représente uniquement la va- e la transmission directe. Heureusement une expérience très

du sel gemme ; mais si on voulait avoir la valeur absolue de cette dernière reflexion, on l'obtiendrait en substituant 0,0393 au lieu de R dans l'expression $R(1-R)$, ou plus simplement, en prenant la différence entre les nombres 0,077 et 0,0393, ce qui donne dans l'un et l'autre cas 0,0377.

Maintenant il s'agit de voir si les quantités de chaleur réfléchies par les autres substances transparentes sont égales ou différentes de celles qui ont lieu sur les surfaces du sel gemme. Pour résoudre cette question, il suffit d'observer qu'une lame épaisse de verre, de cristal de roche, ou d'autre substance diaphane, donne une transmission calorifique sensiblement égale à une autre lame de même nature qui en diffère peu par l'épaisseur. Si on prend, par exemple, une plaque de verre de huit millimètres, et une autre de huit millimètres et demi, et qu'on les expose séparément au rayonnement de la lampe Locatelli, on ne trouvera pas de différence sensible entre les deux quantités de chaleur transmise. De cette expérience, on déduit évidemment que la couche d'un demi-millimètre qui forme la différence d'é-

---

simple, rapportée plus bas, suffit pour décider la question négativement. En effet, que l'on donne à la lentille de sel gemme une inclinaison de 25 à 30° sur les rayons incidens : les portions de chaleur qui subissent les réflexions impaires 3, 5, 7, etc., ne sortiront plus de la lame en se mêlant au faisceau calorifique directement transmis, mais elles seront rejetées latéralement : si elles exercent une action appréciable sur le thermo-multiplicateur, on devra donc s'en apercevoir par une diminution d'effet ; or le galvanomètre donne toujours la même déviation, et pour la lame perpendiculaire et pour la lame oblique ; donc les réflexions multiples n'ont aucune influence sensible sur la mesure de la transmission, qui est exactement représentée par le nombre 0,923.

épaisseur des deux plaques n'exerce aucune absorption appréciable sur les rayons calorifiques qui ont déjà traversé huit millimètres de la même substance. Détachons donc cette petite couche de la plaque la plus épaisse, et exposons-la ainsi séparée aux rayons émergens de la plaque de huit millimètres : elle en réfléchira une partie, et transmettra *tout* le reste ; la quantité perdue exprimera donc *l'effet unique* des deux réflexions. Or, en faisant l'expérience avec soin, on retrouve, à très peu de chose près, le nombre 0,923 pour la quantité de chaleur transmise (1), ce qui donne encore 0,077 pour la quantité perdue ; et cela non seulement dans le verre, mais aussi dans le cristal de roche, l'alun, la chaux fluatée, la topaze, la baryte sulfatée, etc. : de manière qu'une lame mince bien pure et bien polie de ces différentes substances, placée derrière une lame épaisse de même nature, transmet toujours 0,923 et perd 0,077.

Ces mêmes nombres ce reproduisent encore généralement quand on place la lame mince derrière une plaque épaisse de nature différente, pourvu que celle-ci soit moins perméable aux rayons directs de la source. Ainsi une lame mince de cristal de roche transmet 0,923 du rayonnement qui sort du verre épais, et une lame mince

---

(1) Ces petites variations, qui n'atteignent pas les centièmes, doivent-elles être attribuées à une différence de poli dans les surfaces des lames ou à une différence d'énergie dans les pouvoirs réflecteurs? La question semble fort difficile à résoudre par l'expérience. Cepen[illegible] si on s'en rapporte à l'analogie complète qui existe entre ces phénomènes et ceux qui se passent dans la réflexion de la lumière, il est très probable que les légères différences observées dépendent en partie des indices de réfraction des diverses substances dont les lames sont composées.

de verre transmet la même proportion de la chaleur émergente de l'eau ou de l'alun ; celle-ci est même tellement *épurée* que tout en sortant d'une couche assez mince, elle peut encore traverser des épaisseurs considérables de verre ou de cristal de roche, sans y subir aucune absorption ; de manière que des lames de sept à huit millimètres de verre ou de cristal de roche, exposées aux rayons émergens d'une couche d'eau ou d'alun de un ou deux millimètres d'épaisseur, transmettent 0,923 tout aussi bien que les lames d'un demi-millimètre.

Concluons de tout cela que la chaleur rayonnante subit une réflexion d'environ quatre centièmes de la quantité incidente en tombant perpendiculairement sur la surface des substances diathermanes. Ce point établi, on entrevoit de suite la méthode qu'il faut suivre pour déterminer la quantité de rayons calorifiques réfléchis par les corps athermanes. On observe d'abord l'effet de la transmission calorifique à travers une lame de sel gemme lorsque le rayonnement, parti d'une source constante, est perpendiculaire à ses faces : on incline ensuite la lame sur les rayons incidens. Aucune diminution dans la quantité de chaleur transmise ne se manifeste d'une manière sensible, tant que l'inclinaison ne surpasse pas 25 ou 30° autour de la normale. La réflexion des rayons perpendiculaires est donc sensiblement égale à celle qu'éprouvent les rayons formant une angle de 60 à 65°, avec le plan réflecteur. Cela posé, que l'on fasse tom-[illegible] sur la surface bien polie d'une très grosse plaque de verre ou de cristal de roche un faisceau de chaleur rayonnante sous l'incidence de 60 à 65°, et qu'on reçoive le faisceau réfléchi dans l'intérieur du tube qui enveloppe la pile du the[illegible]ltiplicateur. Après avoir noté la

force calorifique indiquée par le galvanomètre, que l'on répète la même expérience sur la surface polie du corps athermane, sans rien changer dans les positions respectives des diverses parties de l'appareil, on aura ainsi une seconde force calorifique différente de la première. La réflexion cherchée du corps athermane sera évidemment égale au nombre 0,0393 qui représente la valeur de la réflexion sur le cristal de roche multiplié par le rapport des deux forces observées.

Voici les moyennes de plusieurs comparaisons entre les quantités de chaleur réfléchies par le cristal de roche et le cuivre jaune.

Réflexion du cristal de roche.	Réflexion du cuivre jaune.	Rapports des deux réflexions.	Produit des deux nombres 0,0393 et 11,3
3,15	35,63	11,3	0,4441

En diminuant l'angle d'incidence que les rayons calorifiques forment avec la surface du cristal de roche, on obtient un accroissement de réflexion, surtout dans les petites incidences; mais cet effet est presque insensible sur la surface métallique; car en passant de 80 à 20°, je n'ai pu constater avec la plaque de laiton qu'une différence de 4 à 5 centièmes. La concentration de la chaleur rayonnante par l'action de miroirs métalliques d'une forme quelconque sera donc toujours de beaucoup inférieure à celle qui est produite, à sections égales, par les lentilles de sel gemme. Ainsi, par exemple, les miroirs coniques de cuivre jaune poli que l'on applique à l'une des faces de la pile du thermomultiplicateur ne donneront jamais que de $\frac{444}{923}$ ou la moitié environ de l'effet d'une lentille de sel gemme ayant le même diamètre que l'ouverture de ces cônes.

Lettre à M. Arago sur quelques Communications faites par M. Hudson et M. Powell à la dernière réunion de l'Association Britannique pour le Progrès des Sciences tenue à Dublin en août 1835.

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous transmettre la copie d'une note que je viens d'adresser aux Rédacteurs du *Magasin philosophique* de Londres et d'Édimbourg en réponse à quelques unes des communications faites par MM. Hudson et Powell à la dernière réunion de l'*Association Britannique pour le Progrès des Sciences*. Les discussions soulevées par ces ingénieux physiciens étant relatives aux propriétés fondamentales du calorique rayonnant, je crois qu'il est indispensable de nous bien entendre avant tout sur les points de départ, afin de ne pas remettre sans cesse en question des faits qui me semblent parfaitement établis par l'expérience. L'importance de l'objet me servira donc d'excuse à la demande que j'ose vous faire de vouloir bien insérer ma note dans l'une des prochaines livraisons de votre excellent journal.

On a nié pendant long-temps la transmission immédiate du calorique rayonnant des sources terrestres par les substances transparentes solides et liquides, et on s'est obstiné à ne voir dans les expériences de ce genre qu'un effet de la chaleur absorbée par le corps soumis au rayonnement calorifique. Aussi dès les premières recherches que j'ai entreprises sur la transmission immé-

diate de la chaleur, j'ai cherché à rendre mes observations tout-à-fait indépendantes de l'échauffement propre des lames diaphanes soumises à l'expérience, et j'y suis parvenu par un artifice fort simple qui consiste à diminuer d'abord, autant que possible, l'échauffement de la lame en la plaçant à une assez grande distance de la source, et à rendre ensuite son action *totalement insensible* sur le thermoscope par un éloignement convenable de cet instrument à la lame elle-même. Mais pour opérer dans ces circonstances il faut évidemment se servir d'un thermoscope extrêmement délicat, comme les thermo-multiplicateurs d'une bonne construction, autrement les faibles rayons de chaleur directe ou transmise qui parviennent à la distance où se trouve fixé l'instrument, ne produiraient aucun effet appréciable. Au reste, lorsqu'on veut faire des expériences de transmission calorifique, on peut toujours s'assurer si la condition ci-dessus énoncée est exactement remplie. J'ai donné pour cela quatre preuves différentes. Voici celle qui est décrite dans le rapport sur la chaleur rayonnante fait par M. Biot à l'Académie des Sciences (1) : on verra bientôt pourquoi je la choisis de préférence aux autres.

Supposons la source, le corps et le thermomultiplicateur dans les positions convenables. La plaque de substance diathermane sera alors appliquée contre l'ouverture centrale de l'écran métallique : elle transmettra immédiatement une certaine quantité de chaleur rayonnante, qui pénétrera dans l'enveloppe cylindrique de la

---

(1) Ce rapport se trouve imprimé dans le quatorzième volume de la dernière série des mémoires de l'Académie.

pile placée à distance derrière l'écran et dirigée sur le prolongement de la ligne menée de la source au centre de l'ouverture. L'aiguille indicatrice du galvanomètre communiquant avec la pile thermoélectrique, se mettra en mouvement et prendra une déviation plus ou moins grande selon la diathermanéité de la substance qui forme la plaque. Après avoir noté cet arc de déviation, que l'on écarte peu à peu la pile de la direction des rayons calorifiques immédiatement transmis, en ayant soin de tenir l'ouverture de son enveloppe tournée vers la lame dont la distance à la pile ne doit point varier; on verra alors la déviation du galvanomètre diminuer graduellement et se réduire exactement à zéro lorsque l'enveloppe de la pile sera tout-à-fait sortie de l'espace conique occupé par le pinceau de chaleur émergente : ce qui prouve *avec la dernière évidence* que l'échauffement propre de la plaque n'exerce aucune influence appréciable dans les conditions actuelles de l'appareil (1). Pour faire ressortir encore davantage la force de cette démonstration, on peut rapprocher la pile de plusieurs centimètres vers la lame pendant qu'on l'écarte de la direction des rayons directs : on peut aussi tour-

---

(1) J'ai toujours insisté sur les preuves de ce genre qui, selon moi, sont indispensables pour mettre hors de doute le plus grand nombre de faits qui tiennent *à l'optique* (qu'on me passe l'expression) *de la chaleur*. Ainsi on ne saurait inférer rien de bien certain, à mon avis, des diverses expériences relatives à la réfraction, à la réflexion et à la polarisation des rayons calorifiques, sans avoir préalablement démontré que l'échauffement des prismes, des lames, ou des miroirs employés, n'a aucune part dans les effets que les rayons réfractés, réfléchis ou polarisés exercent sur le thermoscope destiné à dévoiler leur présence et à mesurer leurs différens degrés d'énergie.

ner la lame sur son axe vertical et la placer de face à l'ouverture de l'instrument sorti du cône calorifique sans que, ni dans l'un ni dans l'autre cas, le galvanomètre manifeste la moindre déviation.

Ainsi *on prouve rigoureusement* par ces expériences : qu'une partie de la chaleur lancée par la source traverse la plaque *en conservant sa forme rayonnante* : que les rayons calorifiques transmis se propagent au delà, *dans le seul sens de leur direction primitive* : et que *tout l'effet produit*, dans le cas où l'axe de la pile se trouve en face de l'ouverture de l'écran, est dû à l'action de cette chaleur rayonnante immédiatement transmise par la plaque. Ce mode de démonstration étant indépendant de la nature des rayons, s'applique indistinctement au calorique rayonnant obscur ou lumineux.

Parmi les différentes expériences sur le rayonnement de la chaleur que M. Hudson a communiquées à l'Association Britannique, il s'en trouve une qui est tout-à-fait semblable pour le fond à celles que je viens de décrire, mais qui en diffère essentiellement quant au résultat. En écartant la pile de *son thermomultiplicateur* de la direction des rayons calorifiques lancés par un vase plein d'eau chaude, M. Hudson a bien trouvé que l'index du galvanomètre tombait à zéro lorsque l'ouverture de l'écran métallique était libre, et l'instrument sorti du cône calorifique, mais il dit que des déviations très sensibles se manifestaient immédiatement lorsqu'il bouchait l'ouverture par une lame de verre, de sel gemme ou d'alun. Qu'en fallait-il conclure ? Evidemment que l'appareil thermoscopique de M. Hudson et les circonstances dans lesquelles il a opéré n'étaient pas

du tout convenables pour étudier la transmission immédiate du calorique rayonnant au travers des corps solides..., et cependant ce physicien cite ses résultats comme des faits tendant à prouver qu'il n'y a point de passage immédiat de la chaleur simple par cette classe de corps.... L'induction de l'auteur, bien que présentée sous forme dubitative, ne me paraît pas permise.

M. Powell a exécuté en 1825 une fort belle expérience sur le calorique rayonnant : elle consiste à prouver que le rapport d'absorption calorifique d'une surface blanche à une surface noire n'est pas le même pour les rayons directs de la source et pour les rayons transmis par une lame de verre : les sources de chaleur employées par M. Powell étaient une lampe d'Argant et un fer chauffé au rouge brillant. J'ai eu occasion de vérifier plus tard ce fait, qui a lieu, non seulement avec le verre, mais avec toutes les substances diathermanes, le sel gemme excepté. Pour expliquer ce phénomène ainsi que les anciennes expériences de transmission calorifique, M. Powell admettait en 1825 que les flammes et les métaux incandescens lancent deux espèces de chaleur, la *lumineuse* et l'*obscure*, dont la première seule est capable de traverser le verre, tandis que la seconde est entièrement absorbée par cette substance : il pense encore aujourd'hui que *toute la série de mes expériences* peut s'expliquer dans cette supposition, qu'il a sans doute modifiée en concédant que l'interception par le verre et les corps solides en général n'est pas un caractère distinctif de la chaleur obscure, puisque dans certains cas elle traverse ces corps avec la même facilité que la chaleur la plus lumineuse.

Si M. Powell entend parler des expériences analogues à la sienne, c'est-à-dire de la série d'observations qui ont été faites avec la pile ayant une de ses faces blanchie et l'autre noircie, je suis de son opinion ; mais j'en diffère totalement s'il admet que l'hypothèse de deux chaleurs suffit pour expliquer tous les faits relatifs à la transmission. Je me bornerai à citer quelques résultats qui me semblent décisifs.

Si on expose une lame ordinaire de verre ayant 1 à 2 millimètres d'épaisseur aux rayons calorifiques de la lampe Locatelli émergens d'un verre noir opaque, puis au rayonnement immédiat d'une plaque de cuivre chauffée à 400°, enfin à la chaleur qui part d'un vase rempli d'eau en ébullition, on trouve que sa transmission est $\frac{70}{100}$ à $\frac{80}{100}$ de la chaleur incidente dans le premier cas, $\frac{12}{102}$ à $\frac{15}{100}$ dans le second, et zéro dans le troisième. Or ici les trois rayonnemens sont bien *exclusivement composés de chaleur obscure;* et cependant leur transmissibilité à travers la même plaque est tellement différente que presque tous les rayons incidens passent immédiatement pour la chaleur obscure lancée par la lampe, tandis qu'ils sont complétement absorbés pour la chaleur partie de l'eau bouillante. Il est presque inutile d'ajouter qu'on aurait d'autres transmissions si on prenait des sources calorifiques de températures différentes de celles que je viens de citer. *Il y a donc plusieurs espèces de chaleur obscure*, comme il existe indubitablement plusieurs sortes de rayons calorifiques dans la chaleur qui accompagne ordinairement la lumière : en d'autres termes, *les filets ou rayons calorifiques sont en nombre indéfini ;* telle est du moins la conséquence générale que

j'ai déduite de l'ensemble de mes expériences, conséquence qui a été adoptée par MM. Poisson, Arago et Biot dans le rapport cité plus haut.

MACÉDOINE MELLONI.

Paris, 15 novembre 1835.

Nota. Cette lettre, imprimée dans le *Magasin philosophique* de Londres et d'Edimbourg, a provoqué une réponse de M. Powell, que l'on trouve dans le dernier cahier du même recueil (janvier 1836). M. Powell dit qu'en citant mes expériences sur la chaleur rayonnante, il n'a fait allusion qu'à la série relative aux variations introduites dans le pouvoir absorbant des surfaces noires et blanches par l'interposition du verre et autres substances analogues; que son intention n'était nullement de faire croire que l'on pût expliquer avec deux seules espèces de chaleur les phénomènes de la transmission calorifique immédiate par les corps, phénomènes qui lui semblent au contraire de nature à ne pouvoir encore être représentés par aucune théorie; il ne conteste point l'existence de plusieurs sortes de chaleur obscure; l'objet de ma réclamation sur la communication du savant professeur anglais était donc fondé sur un malentendu. Au reste voici les propres expressions du compte rendu officiel des séances de l'Association Britannique relatives au mémoire en question. On verra, je pense, que ces expressions, rapprochées de l'opinion que M. Powell avait publiée en 1825, et reproduite dans son excellent rapport sur la chaleur rayonnante lu à la seconde réunion de l'Association Britannique, pouvaient aisément induire en erreur.

« *Calorique. Sur certains points qui se rattachent* « *aux découvertes récentes relatives à la chaleur* « *rayonnante, par le professeur Powell.* Dans ce travail, l'auteur exprime la satisfaction qu'il a éprouvée « en voyant M. Melloni répéter avec succès, et au moyen « d'appareils extrêmement délicats, l'expérience faite « originairement par lui (M. Powell) et décrite dans les « *Transactions Philosophiques* de 1825. La confirmation est d'autant plus complète que les expériences de « M. Melloni ont été faites *en partant de vues différentes*. Ainsi il est aujourd'hui hors de doute que les « corps chauds et lumineux émettent en même temps « *deux sortes distinctes de chaleur ou deux agens calorifiques distincts* qui diffèrent dans leurs propriétés « et leur mode d'action. *Toute la série des résultats* « *obtenus par M. Melloni doit être interprétée en prenant pour base cette distinction*, et peut-être en envisageant ainsi ce sujet, parviendrait-on à faire disparaître quelques anomalies apparentes (Official report « of the proceedings of the Brit. Ass. for the advancement of science at the Dublin meeting. Aug. 1835, « Phil. mag. of Lond. and Edim. and Journ. of science, « oct. 1835). »

Observations et Expériences relatives à la Théorie de l'Identité des Agens qui produisent la Lumière et la Chaleur rayonnante;

Par M. Melloni.

Communiquées à l'Académie des Sciences le 21 décembre 1835.

Parmi les hypothèses que l'on a proposées pour expliquer le rayonnement de la chaleur, il en est une extrêmement simple, qui a reçu dernièrement des modifications et des développemens très ingénieux de la part de M. Ampère. Elle consiste à considérer la chaleur rayonnante comme une série d'ondulations excitées dans l'éther par les vibrations des corps chauds. Ces ondulations seraient plus longues que les ondes qui constituent la lumière si la source calorifique est obscure : mais dans le cas des sources qui sont en même temps calorifiques et lumineuses, il y aurait toujours un groupe d'ondes possédant simultanément les deux propriétés de chauffer et d'illuminer. Ainsi, dans cette manière de voir, aucune différence essentielle n'existerait entre le calorique rayonnant et la lumière. Une série très étendue d'ondulations éthérées donnerait la sensation de la chaleur en tombant sur les diverses parties de notre corps : un nombre plus restreint de ces mêmes ondulations calorifiques serait doué de la faculté d'imprimer à la rétine un mouvement vibratoire propre à exciter la sensation de la lumière.

On n'avait pas encore assigné de cause à la brusque transition des ondes purement calorifiques aux ondes plus courtes qui sont en même temps calorifiques et lumineuses. M. Ampère en a trouvé une très plausible dans les phénomènes qu'offre la transmission immédiate de la chaleur terrestre par l'eau.

Si on chauffe un boulet de fer à diverses températures, et qu'on le présente successivement à un thermoscope très sensible placé derrière une couche de 3 à 4 millimètres d'eau pure ou chargée d'un sel quelconque, le thermoscope ne donne aucun signe d'échauffement tant que la masse métallique se conserve obscure ; mais il accuse une légère transmission calorifique aussitôt que le boulet devient d'un rouge bien décidé. Or l'œil contient une certaine quantité d'humeur aqueuse ; les mêmes faits d'absorption et de transmission se passeront donc dans l'intérieur de cet organe qui ne laissera parvenir sur la rétine que la série d'ondes donnant le calorique lumineux.

On comprend bien, dans la supposition d'identité entre les deux agens, pourquoi les rayons calorifiques se propagent en ligne droite, et pourquoi ils se réfléchissent en formant l'angle de réflexion égal à l'angle d'incidence.

Il est vrai qu'une disparité remarquable, quant au mode de propagation, se manifeste lorsque le rayonnement calorifique et le rayonnement lumineux viennent frapper la surface des corps diaphanes, solides et liquides : car alors une portion seule de chaleur rayonnante traverse immédiatement le milieu, comme la lumière ; tandis que l'autre se transmet lentement de couche en

couche. Mais on peut se rendre raison, jusqu'à un certain point, de ce phénomène, en admettant que la chaleur ordinaire de conductibilité consiste en un mouvement vibratoire imprimé par les ondulations éthérées de toutes longueurs aux molécules antérieures du milieu, et propagé ensuite de proche en proche jusqu'à la surface postérieure (1).

Des considérations tirées de la diversité de longueur

---

(1) Le mode de propagation de la chaleur ordinaire de conductibilité, considéré comme dérivant d'une vibration moléculaire, présente une différence essentielle avec les mouvemens vibratoires que produisent le son dans la matière pondérable et la lumière dans l'éther. En effet, dans la propagation lente de la chaleur ordinaire, les points primitivement échauffés ne perdent leur température que peu à peu, et cette température reste toujours plus grande que celle qui est transmise graduellement au reste du corps, à moins qu'une autre cause ne vienne refroidir ces même points ; tandis que dans la propagation du son et de la lumière, les points d'abord ébranlés communiquent immédiatement tout le mouvement dont ils sont animés aux points voisins, et rentrent dans l'état de repos jusqu'à ce qu'une impulsion subséquente les ébranle de nouveau : il se forme ainsi une onde qui se propage avec une grande vitesse, et il n'y a de mouvement que dans les points où cette onde sonore ou lumineuse se trouve à chaque instant. C'est de cette différence, qui semble d'abord inexplicable dans la théorie des ondulations, que M. Ampère a cherché la cause dans un mémoire publié pour la première fois dans la *Bibliothèque Universelle de Genève* du mois de mai 1832, mémoire qui a été réimprimé dans ces *Annales*, et dans le *Magasin philosophique* de Londres et d'Edimbourg, M. Ampère trouve la cause de la différence existante entre la propagation lente de la chaleur et les autres mouvemens ondulatoires, dans la distinction qu'il établit entre les vibrations des *molécules* des corps les unes par rapport aux autres, et les vibrations des *atomes* dont chaque molécule est composée ; ces deux sortes de vibrations pouvant avoir également lieu séparément ou simultanément dans les mêmes points d'un corps.

entre les ondulations de l'éther peuvent expliquer les deux transparences spécifiques très distinctes que l'on observe dans les corps relativement aux rayons de chaleur et de lumière. Ainsi on concevra pourquoi certaines substances sont très peu diathermanes, quoique parfaitement limpides, si on admet qu'elles interceptent toutes les ondes obscures, dont la somme des intensités sera supposée beaucoup plus grande que celle des ondes lumineuses jusque dans les rayonnemens des flammes les plus brillantes. On verra d'autre part la cause de la diathermanéité de certains milieux complétement opaques dans la supposition qu'ils se laissent traverser par des groupes particuliers d'ondulations obscures.

Nul doute que l'hypothèse de l'identité ne suffise à l'explication d'un grand nombre de faits généraux. Elle n'embrasserait pas cependant tous les cas particuliers, et conduirait même à d'assez fortes objections, si on en venait à une discussion numérique des expériences de transmission..... Mais je crois inutile d'entrer dans des détails sur ce sujet, car les phénomènes dont je vais avoir l'honneur d'entretenir l'Académie me semblent montrer jusqu'à l'évidence que la lumière et le calorique rayonnant sont des effets directement produits par deux causes différentes.

Si on décompose un faisceau de rayons solaires par un prisme de sel gemme, et qu'on mesure le degré de chaleur propre aux diverses bandes qui composent le spectre, en allant de la partie la plus réfractée à celle qui l'est moins, on trouve que la température augmente du violet au rouge et continue encore à s'accroître au delà dans l'espace obscur jusqu'à une distance de la limite

rouge à peu près égale à celle du jaune : après quoi il y a décroissement assez rapide, et cessation complète d'action calorifique sensible, lorsqu'on arrive à la bande obscure dont l'éloignement au rouge est d'environ ½ de la longueur du spectre lumineux.

On sait que les ondulations éthérées se réfractent d'autant plus qu'elles sont plus courtes. Dans la partie obscure il n'y a que des ondes purement calorifiques qui vont en se raccourcissant à mesure qu'on approche davantage de la limite rouge. Lorsqu'on pénètre dans la partie lumineuse, le raccourcissement des ondes continue encore du rouge au violet : mais n'oublions pas que, dans la théorie de l'identité, chaque couleur simple provient d'une onde qui produit en même temps et par le même mode de vibration, de la chaleur et de la lumière.

Maintenant que l'on fasse passer toutes les parties du spectre par une couche d'eau de 2 à 3 millimètres, renfermée entre deux lames de verre, et que l'on prenne les températures des rayons émergens, on trouvera le *maximum* de température et la dernière limite obscure rapprochés de la limite rouge. Ces effets seront plus marqués, si la couche d'eau est plus épaisse. Le *maximum* se trouvera sur la bande rouge pour une couche d'environ 4 millimètres. En continuant à augmenter l'épaisseur du liquide interposé, on verra le *maximum* marcher toujours dans le même sens, et passer successivement sur les diverses parties du rouge, de l'orangé et du jaune. Il vient se fixer à l'origine du vert, lorsque les rayons ont traversé une couche d'eau de 300 millimètres d'épaisseur.

La limite obscure se trouve alors beaucoup plus rapprochée de la limite rouge que dans le cas du spectre normal; mais il existe encore un intervalle appréciable entre les deux, intervalle qui est nécessairement plus grand pour les couches d'eau de 8 à 10 millimètres..... Nous en concluerons qu'une portion de la chaleur obscure, lancée par le soleil, traverse des épaisseurs assez grandes de ce liquide, et parvient, sans aucun doute, sur la rétine à travers l'humeur aqueuse de l'œil, sans y exciter pour cela la sensation de la lumière...

Mais continuons l'exposition des changemens opérés dans la constitution calorifique et lumineuse du spectre solaire, par l'interposition des substances diaphanes.

Si, au lieu d'eau, on emploie une simple lame de verre, les mêmes variations se reproduisent sur une échelle un peu moins étendue : c'est-à-dire que la dernière limite obscure du spectre normal et le *màximum* de température marchent vers la partie la plus réfractée d'une quantité moindre que pour une couche égale d'eau (1).

---

(1) J'ai montré dans mon premier mémoire sur la transmission calorifique par les corps solides et liquides, comment on pouvait se rendre compte des différentes positions qu'affecte le *maximum* de température dans les spectres solaires produits par les prismes des diverses substances (*Annales de Chimie et de Physique*, mai 1833).

Les expériences que je viens de rapporter prouvent évidemment que la position de ce *maximum* doit dépendre, non seulement de la matière du prisme, mais aussi de son épaisseur moyenne. Pour s'en convaincre, il suffit de prendre un large prisme creux, rempli d'eau, et de couvrir en partie une de ses faces latérales avec une lame opaque dans le sens de sa longueur, de manière à laisser en liberté le côté situé vers l'angle réfringent. En mesurant les températures des différentes zones du spectre, on verra que le maximum de chaleur

Dans tous les cas, les rapports d'intensité lumineuse existans entre les diverses parties du spectre, restent invariables, à cause de la parfaite transparence des milieux traversés par les rayons solaires.

Mais que l'on ôte la lame de verre incolore, et qu'on y substitue un verre coloré : le spectre lumineux sera totalement altéré. Si on emploie un verre bleu de cobalt, par exemple, l'orangé disparaît ainsi qu'une grande partie du vert, un peu de bleu et le milieu du rouge, de manière que le spectre se présente alors comme une série de zones plus ou moins larges et plus ou moins lumineuses, entremêlées de bandes obscures. Un verre d'un beau violet efface ordinairement l'orangé et le jaune, et ne laisse que le rouge d'un côté, le bleu et l'indigo de l'autre. Enfin un verre rouge ne livre passage qu'aux rayons de même couleur, et intercepte presque complétement tous les autres.

Or, en étudiant la distribution de la chaleur des bandes lumineuses et obscures, si bizarrement accouplées

---

qui se trouve sur le jaune dans le cas du prisme entièrement libre, se rapproche de la dernière limite rouge lorsque la paroi est partiellement cachée par la lame, et d'autant plus que la portion qui reste à découvert du côté de l'arête est plus petite. Ces variations se reproduisent aussi avec une énergie plus ou moins grande en employant dans la construction du prisme des corps diaphanes solides ou liquides différens de l'eau : mais elles sont tout-à-fait nulles dans le cas du sel gemme. Il en résulte que cette substance, qui transmet tous les rayonnemens calorifiques des sources terrestres avec la même intensité, n'altère pas non plus par la transmission les rapports d'énergie des divers rayons calorifiques solaires. Voilà pourquoi j'ai cru convenable de me servir d'un Prisme de sel gemme pour disperser la chaleur solaire, et étudier ensuite les altérations introduites dans les intensités relatives des rayons réfractés par interposition des corps transparens.

dans ces différentes modifications du spectre, on trouve que l'énergie calorifique est plus ou moins diminuée, selon la nature du verre interposé; mais le *maximum* reste toujours à peu près dans la même position, et les températures des zones successives *décroissent constamment de chaque côté avec la plus grande régularité.* Ainsi, malgré l'interposition des verres de couleur, l'intensité de la chaleur va sans cesse en augmentant du violet au rouge, tandis que l'intensité de la lumière subit des variations très irrégulières, qui rendent une zone donnée, tantôt plus forte, tantôt plus faible que la zone suivante.

Faisons abstraction de ce qui se passe dans la partie obscure, et fixons notre attention sur les altérations produites dans la partie visible du spectre normal où chaque bande lumineuse est accompagnée d'une bande calorifique douée de la même réfrangibilité. Que voyons-nous? D'un côté des milieux incolores, qui n'exercent aucune action sur les rayons lumineux, et altèrent totalement les relations d'intensité des rayons calorifiques concomitans. De l'autre, des milieux colorés, qui changent tout-à-fait les énergies relatives des rayons lumineux, sans altérer la régularité des rapports qui existent entre les rayons calorifiques correspondans.

Mais, si les deux effets de chaleur et de lumière étaient produits par le même mouvement des molécules éthérées, il est évident qu'à une réduction de force, éprouvée par un rayon donné de lumière simple, devrait correspondre une réduction exactement proportionnelle dans le rayon de chaleur qui possède la même réfrangibilité. Or, non seulement les variations d'intensité introduites dans cha-

cun des deux agens par l'interposition des milieux incolores et colorés, ne se correspondent pas dans toute la partie lumineuse du spectre ; mais souvent elles ont lieu en sens contraire. Donc la lumière et le calorique rayonnant doivent leur origine immédiate à deux causes distinctes (1).

Cela étant admis, on conçoit la possibilité de séparer complétement la lumière de la chaleur. C'est aussi ce que j'ai obtenu, tant pour les feux terrestres que pour les rayons solaires. Le procédé de séparation est extrêmement simple : il consiste à faire passer le rayonnement des sources lumineuses par un système de corps diaphanes, qui absorbent tous les rayons calorifiques, en n'éteignant qu'une partie des rayons lumineux. Les seules substances que j'ai employées jusqu'à présent, sont l'eau et une espèce particulière de verre vert, coloré par l'oxide de cuivre. La *lumière pure* émergeant de ce système contient beaucoup de jaune, et possède cependant une teinte verte bleuâtre : *elle ne donne aucune action calorifique sensible aux thermoscopes les plus délicats, lors même qu'on la concentre par des lentilles, de manière à la rendre tout aussi brillante que la lumière directe du soleil.*

---

(1) Ces deux causes ne sont peut-être elles-mêmes que des effets différens d'une cause unique : la conclusion qui me paraît ressortir si évidemment de mes expériences n'est donc nullement contraire à la théorie générale des ondulations, où l'on suppose que la lumière et la chaleur rayonnante dérivent des mouvemens imprimés à l'éther par les vibrations moléculaires des corps lumineux et des corps chauds. Seulement il faudra admettre dans cette théorie que les rayons lumineux et les rayons calorifiques consistent en deux modifications essentiellement distinctes de la manière d'être du fluide éthéré.

Propriétés de l'Acide carbonique liquide;

PAR M. THILORIER.

En deçà des parois du tube de Faraday, est un monde chimique nouveau, dont les phénomènes sont tout-à-fait imprévus : pour ne parler ici que de l'acide carbonique liquéfié, les propriétés qui lui sont communes avec les liquides permanens, la dilatation, la vaporisation, etc., sont comme agrandies et amplifiées, et se développent sur une échelle véritablement gigantesque.

Dilatation. Ce gaz liquéfié présente le fait étrange et paradoxal d'un liquide plus dilatable que les gaz eux-mêmes; de 0° à + 30° centigrades, son volume s'augmente de 20 à 29 : c'est-à-dire qu'à + 30° centigrades, la quantité dont le volume s'est accru est égale, à peu de chose près, à la moitié du volume que ce liquide présentait à 0°; en un mot, sa dilatation *est quatre fois plus grande que celle de l'air*, qui de 0° à + 30° centigrades, ne se serait dilaté que de $\frac{30}{267}$, tandis que la dilatation de l'acide carbonique liquide, ramenée à la même échelle, est de $\frac{116}{267}$.

Vaporisation. Si l'on élève la température d'un tube renfermant une tranche d'acide carbonique liquéfié, ce liquide entre en ébullition, et l'espace vide qui existe au dessus du liquide est saturé d'une quantité de vapeur d'autant plus grande que la température est plus élevée. A + 30° centigrades, la quantité de liquide à 0°, nécessaire pour saturer l'espace vide, est représentée par

uné tranche de liquide égale au tiers de l'espace dans lequel s'est opérée la vaporisation. A 0°, la tranche du liquide de saturation est seulement du $\frac{1}{12}$ de l'espace saturé.

Pression. De 0° centigrade à + 30°, la pression de la vapeur fournie par le gaz liquéfié s'élève de 36 atmosphères à 73 : ce qui donne une *atmosphère* d'augmentation *pour chaque degré centigrade.* Une observation essentielle, c'est que le poids ou la densité de la vapeur s'accroît dans une proportion beaucoup plus grande que la pression, et que la loi de Mariotte n'est plus applicable dans les limites de la liquéfaction : si l'on prenait pour base de la pression, la densité de la vapeur, la pression à + 30° centigrades serait égale à 130 atmosphères, tandis que le manomètre n'accuse réellement que 73 atmosphères.

Effets thermoscopiques. Si l'on soumet à l'action de la chaleur un tube de verre renfermant une tranche de liquide et une tranche de gaz, il se passera deux effets contraires.

1° Le liquide augmentera par la dilatation;

2° Le liquide diminuera par la vaporisation.

Les effets thermoscopiques seront très différens, selon que la tranche liquide sera plus grande ou plus petite que la tranche gazeuse; ou la liqueur *renfermée dans le tube se dilatera*, ou la liqueur *se contractera*, ou la liqueur *restera stationnaire.*

Ces anomalies m'ont fourni le moyen de vérifier les nombres que les précédentes recherches m'avaient donnés sur la dilatation et la vaporisation. D'après ces nombres, le point d'équilibre au dessus duquel le liquide

augmente et au dessous duquel il diminue par l'addition de la chaleur, résulte d'une proportion telle de vide et de plein, qu'à zéro la tranche de liquide occupe les $\frac{13}{30}$ du tube entier. Si le liquide occupe, à 0°, le tiers du tube, on a un *thermomètre rétrograde* dont la liqueur *augmente par le froid* et *diminue par la chaleur*. Si le liquide occupe, à 0°, les deux tiers du tube, on obtient *un thermomètre normal*, c'est-à-dire dans lequel la liqueur augmente et diminue d'après les lois de la dilatation. La marche de ce thermomètre est limitée à + 30° centigrades ; car à cette température le tube se trouve en entier rempli par le liquide.

Un thermomètre de cette nature, dans le cas où il s'agirait de constater une température au dessous de + 30° centigrades, celle des caves, par exemple, aurait un grand avantage sur les instrumens thermométriques ordinaires.

On a constaté que les thermomètres subissent, avec le temps, une altération qui ne permet pas de les consulter avec certitude à un intervalle de temps un peu long, à cause du déplacement de l'échelle et de l'élévation progressive du zéro. Cette altération, qui est due à la forme même de l'instrument, dont le réservoir est *une boule* soufflée au chalumeau et susceptible de retraite, ne saurait avoir lieu dans un thermomètre *tubulaire*.

Pesanteur spécifique. — Le gaz liquéfié, dont la pesanteur spécifique à 0° est de 0,83 (l'eau étant prise pour unité), présente le phénomène unique d'un liquide qui de — 20° à + 30° centigrades, parcourt l'échelle des densités depuis 0,90 jusqu'à 0,60.

Action de l'acide carbonique sur les corps extérieurs. — L'acide carbonique liquéfié, en tant que liquide, est *absolument insoluble dans l'eau*, avec laquelle il ne se mêle pas, et au dessus de laquelle il se place à son ordre de densité. Il en est de même pour les *huiles grasses*.

Il est *soluble en toute proportion* avec l'alcool, l'éther, l'huile de naphte, l'huile essentielle de térébenthine et le carbure de soufre.

Il est décomposé, à froid, avec effervescence par le potassium; il n'exerce aucune action sur les métaux des six dernières classes; il n'attaque pas sensiblement le plomb, l'étain, le fer, le cuivre, etc.

Refroidissement produit par l'acide carbonique liquéfié, dans le passage subit et instantané de l'état liquide à l'état gazeux. — Lorsqu'on dirige un jet d'acide carbonique liquide sur la boule d'un thermomètre à alcool, il s'abaisse rapidement jusqu'à — 90° centigrades. Mais les effets frigorifiques ne répondent pas à cet abaissement de température, ce qui s'explique par le défaut presque absolu de conductibilité et le peu de capacité calorique des gaz; ainsi l'*intensité* ou la *tension* du froid est énorme, mais la sphère d'activité est bornée en quelque sorte au point de contact; la congélation du mercure n'a lieu que pour des quantités fort petites, et si l'on expose le doigt au jet du liquide, on éprouve bien une sensation de brûlure très vive, mais l'effet se borne en quelque sorte à l'épiderme.

Si les gaz ont peu d'efficacité dans la production du froid, il n'en est pas de même des vapeurs, dont la conductibilité et la capacité caloriques sont beaucoup plus

J'ai donc pensé que si un liquide permanent, par exemple, pouvait être mis dans les mêmes ns d'expansibilité que les gaz liquéfiés, on ob- t un effet frigorifique beaucoup plus grand que l'on obtient par le moyen de l'acide carbonique . Pour atteindre ce résultat, il s'agissait de l'*éther explosible*, ce que j'ai facilement obtenu mélange d'éther et d'acide carbonique liquide. tte combinaison intime des deux liquides, qui olvent l'un dans l'autre en toute proportion, a cessé d'être un liquide permanent sous la ı atmosphérique; il est devenu *expansible* un gaz liquéfié, tout en conservant ses pro- comme vapeur, c'est-à-dire la *conductibilité* et *cité pour le calorique*.

effets produits par un chalumeau alimenté par explosible sont remarquables : peu de secondes ıt pour congeler 50 grammes de mercure dans psule de verre. Si l'on expose son doigt au jet qui ipe de ce *véritable chalumeau de froid*, la sen- est tout-à-fait intolérable, et semble s'étendre ıup plus loin que le point en contact avec le jet de :.

ıe propose de remplacer l'éther par le *carbure de* , et il est à croire que les effets obtenus seront en- lus grands.

Solidification de l'Acide carbonique;

PAR M. THILORIER.

J'ai eu l'honneur, dans la dernière séance, d'entretenir l'Académie des phénomènes qui accompagnent la *liquéfaction* du gaz acide carbonique; je lui annonce aujourd'hui le fait important pour la science, de la *solidification* de ce gaz. Ce premier exemple d'un *gaz devenu solide* et *concret*, est d'autant plus remarquable, qu'il s'agit d'un des gaz qui exigent l'action mécanique la plus puissante pour arriver à la liquéfaction, et qui reprennent avec le plus de promptitude leur première forme, lorsque la compression vient à cesser.

Gazeux à la température et à la pression ordinaires, et *liquide* à 0°, sous la pression de 36 atmosphères, l'acide carbonique devient *solide* à une température voisine du centième degré au dessous de la glace fondante, et se maintient pendant quelques minutes, dans ce nouvel état, à l'air libre et sans qu'il soit besoin d'exercer sur lui aucune compression.

Tandis qu'à l'*état liquide*, son ressort est tendu si énergiquement, qu'un gramme de cette substance produit une explosion aussi forte qu'un même poids de poudre, ce ressort, dans l'*état solide*, est entièrement brisé : et le nouveau corps disparaît insensiblement par une lente vaporisation.

Un fait non moins curieux que la solidification de ce gaz, c'est qu'elle a lieu par l'effet même du passage subit de l'état liquide à l'état gazeux, et que le *rappro-*

chement moléculaire qui constitue l'état solide, a pour cause déterminante l'*expansion d'un liquide* qui occupe instantanément *un espace* 400 *fois plus grand que le volume qu'il avait primitivement*.

Si l'on dirige un jet d'acide carbonique dans l'intérieur d'une petite fiole de verre, elle se remplit promptement, et presque en entier, d'une matière *blanche, pulvérulente*, *floconneuse*, *qui adhère fortement aux parois*, et qu'on ne peut retirer qu'en brisant la bouteille.

Un fragment d'acide carbonique solide touché légèrement avec le doigt, glisse rapidement sur une surface polie, comme s'il était soulevé par l'atmosphère gazeuse dont il est sans cesse environné jusqu'à son entière disparition.

Si l'on introduit quelques décigrammes de cette substance dans un petit flacon, en ayant soin de le boucher hermétiquement, l'intérieur se remplit d'une vapeur épaisse, et le bouchon ne tarde pas à être chassé avec violence.

La vaporisation de l'acide carbonique solide est complète, et ne laisse que rarement une légère humidité, que l'on doit attribuer à l'action de l'air sur un corps très froid, et dont la température est de beaucoup inférieure à celle où s'opère la congélation du mercure.

La promptitude et l'abondance avec lesquelles il se produit dans des cavités où l'air ni la vapeur d'eau qu'il tient en dissolution ne sauraient pénétrer, lui donnent un caractère qu'on ne peut méconnaître. Cependant, telle était l'étrangeté du fait de la solidification d'un gaz, que je ne m'étais pas fait moi-même une idée exacte de

la nature de ce produit, avant l'expérience qui a eu lieu en présence de la commission.

Au surplus, l'influence du refroidissement sur l'acide carbonique liquide, dont la force expansive se trouve ainsi annihilée vers le centième degré centigrade au dessous de la glace fondante, commence à se manifester à une température beaucoup plus élevée : cette force expansive qui, à zéro, est *égale à* 36 *atmosphères*, n'est déjà plus que de 26 *atmosphères*, à vingt degrés au dessous de zéro.

Je crois devoir ajouter que le terme de *cent degrés au dessous de zéro*, que j'assigne à la *solidification de l'acide carbonique liquéfié*, n'est point hypothétique. Dans l'expérience que j'ai faite en présence des membres de la commission, le thermomètre à alcool est descendu à — 87°.

En ajoutant à ces 87 degrés, 6 autres degrés dont la liqueur se serait contractée si la colonne thermométrique entière avait pu être soumise à l'action frigorifique, on aura pour la température réelle 93 degrés centigrades au dessous de 0°, et ce nombre ne saurait être le *maximum* d'effet du chalumeau alimenté par l'acide carbonique liquide.

Sur un Sulfate triple Hydraté de Fer, d'Alumine et de Potasse, obtenu par la Voie Sèche.

PAR M. DUFRÉNOY, INGÉNIEUR DES MINES.

Le fond du cirque de la solfatare près Naples est formé de terres argileuses produites par l'altération des

ches trachitiques qui constituent les parois de ce vaste tonnoir; les vapeurs sulfureuses qui s'échappent constamment de cette montagne déposent une grande quantité de soufre au milieu de ces terres argileuses. Cette ubstance y est disséminée d'une manière assez régulière, e sorte que l'on exploite toute la masse par petits puits yant environ 45 pieds de profondeur; la température ugmentant beaucoup à mesure que l'on s'éloigne de la urface, on ne peut pas approfondir les puits au delà le cette limite.

Les terres mélangées de soufre sont soumises à la distillation dans des vases en grès qui ont environ deux pieds de hauteur et six pouces de diamètre. Quand on enlève les terres après la distillation, on trouve quelquefois au centre du résidu une masse de cristaux très nets formant une espèce de culot d'un pouce ½ à deux pouces de diamètre.

Ces cristaux, d'après l'analyse que j'en ai faite, constituent un sulfate triple hydraté de fer, d'alumine et de potasse; leur forme est un octaèdre régulier; la plupart de ces cristaux présentent sur leurs arètes de petites facettes rudimentaires du dodécaèdre rhomboïdal; dans quelques uns les angles sont remplacés par des troncatures carrées qui appartiennent au cube : ces différentes modifications se rapportent toutes au système régulier, et ne laissent aucun doute sur la forme du sel dont l'examen fait le sujet de cette notice.

Sa couleur, qui est d'un vert-bouteille très foncé, ainsi que l'éclat très vif des faces de ses cristaux, donnent ce sel la plus grande analogie avec la pléonaste.

Il est inaltérable à l'air, et les cristaux que j'ai rap-

portés il y a bientôt 15 mois sont aussi réfléchissans qu'au moment où ils ont été retirés des cornues de distillation.

Ce sel est difficilement soluble dans l'eau : la dissolution d'abord claire, devient au bout de quelques minutes louche et rougeâtre par l'oxidation du fer qui passe au maximum, circonstance qui fait présumer que ce sulfate est neutre.

Analyse. J'ai dissous 3gr,358 de ce sel dans de l'eau bouillante, j'ai ajouté de l'acide nitro-muriatique pour faire passer tout le fer au maximum et rendre la dissolution complète. Il est resté un résidu terreux pesant 0,015.

Quelques essais m'ayant appris que le sel est un sulfate, j'ai versé dans la liqueur du chlorure de baryum, et j'ai obtenu 4gr,462 de sulfate de baryte correspondant à 1gr,5336 d'acide sulfurique.

Après avoir précipité l'excès de baryte par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, j'ai versé dans la liqueur du carbonate d'ammoniaque : il s'est formé un dépôt floconneux d'oxide rouge de fer et d'alumine pesant ensemble 1gr,183.

Le fer et l'alumine ont été séparés au moyen de la potasse caustique; cette opération a donné :

Alumine	0gr,110
et par différence, oxide rouge de fer	1 ,073 correspon-
dant en protoxide de fer à	0 ,9634

On a ensuite recherché si la liqueur ammoniacale contenait des sels alcalins; on a en conséquence évaporé

cette liqueur à siccité, puis on a calciné les sels ammoniacaux. On a obtenu $0^{gr},380$ de sulfates alcalins.

Pour connaître la nature de l'alcali, j'ai dissous les sulfates alcalins dans l'eau et je les ai transformés en chlorures par l'addition de chlorure de baryum; cette opération m'a donné d'une part $0^{gr},5705$ de sulfate de baryte, correspondant à 0,196 d'acide sulfurique, et de l'autre, une liqueur contenant les chlorures alcalins et un excès de chlorure de baryum; j'ai précipité l'excès de baryte, et après avoir chassé les sels ammoniacaux, j'ai obtenu $0^{gr},2805$ de chlorures alcalins, que j'ai reconnu au moyen du sel de platine ne contenir que de la potasse. En comparant la quantité de potasse représentée par $0^{gr},2805$ de chlorure, on reconnaît qu'elle est trop faible pour saturer les $0^{gr},196$ d'acide sulfurique que l'analyse du sulfate alcalin m'avait donnés; les sulfates contenaient par conséquent une certaine proportion d'acide en excès.

Si on additionne les différentes substances que m'ont fourni cette analyse, on trouve qu'il existe une perte de 0,55201 due probablement à de l'eau. Afin de constater la présence de cette substance et de reconnaître à quel état elle pouvait être dans le sulfate analysé, j'ai soumis $2^{gr},073$ de matière à des températures différentes, en l'exposant pendant des temps plus ou moins longs, d'abord à un bain-marie d'eau salée et ensuite à un bain d'huile dont j'ai élevé successivement la chaleur : ces différentes expériences m'ont donné les résultats suivans :

1° Après une demi-heure d'ébullition dans l'eau salée la perte a été de 0,1250
2° $\frac{3}{4}$ d'heure 0,1325
3° Dans l'huile à une temp. de 200° env. 0,1965
4° Dans l'huile bouillante (à 360° environ) après une demi-heure 0,3266
5° id. après $\frac{3}{4}$ d'heure.................. 0,3269
6° id. après une heure.................. 0,3269

La perte n'ayant pas varié dans la sixième opération, il en résulte que toute l'eau avait été chassée par l'exposition de la matière pendant $\frac{3}{4}$ d'heure à la chaleur d'un bain d'huile bouillante; le peu de différence dans les pertes obtenues dans les deux premières opérations exécutées au moyen d'un bain d'eau salée, montre qu'à la température de 110° environ, le sel ne perd à peu près que le tiers de l'eau qu'il contient; il est donc très probable que cette eau est en combinaison et non pas simplement retenue par la force de la cristallisation.

J'ai fait une seconde analyse sur les 1gr,746 de matière qui sont restés après la recherche de l'eau. Je vais réunir en un tableau les produits de ces deux analyses :

	Sur 3gr,358.	Sur 2gr,073
Acide sulfurique.............	1,5336	0,9516
Protoxide de fer.............	0,9634	0,6675
Alumine..................	0,1100	»
Potasse..................	0,1840	0,1018
Eau (calculée d'après la perte).	0,5520	0,3269
Résidu insoluble	0,0150	0,0128
Perte	»	0,0124
	3gr,3580	2gr,0730

En prenant la moyenne de ces deux analyses et en la traduisant en centièmes, la composition du sulfate triple devient :

		Oxigène.	Rapp. approx.	
Acide sulfurique ...	0,4567	0,27138	51	6
Protoxide de fer....	0,2869	0,06332	12	
Potasse...........	0,0546	0,00927	2	2
Alumine..........	0,0327	0,01507	3	
Eau..............	0,1577	0,14021	25	3
Résidu insoluble ...	0,0045			
Perte	0,0068			
	100,00			

La comparaison des quantités d'oxigène contenues dans les différens élémens de ce sel nous apprend que l'oxigène de l'acide sulfurique est double de l'oxigène de l'eau, et qu'il est triple de la somme de l'oxigène des bases, d'où il résulte que le sulfate est neutre. La simplicité de ce rapport ne se reproduit pas dans la formule qui exprime la composition de ce sel, attendu que les bases sont de nature différente ; le fer et la potasse contenant un atome d'oxigène, tandis que l'alumine est à trois atomes.

Cette formule est :

$$12\,FS^3 + 2\,KS^3 + 3\,AS^3 + 25\,Aq$$

$$\text{ou } 12\,\dot{F}\dddot{S} + 2\,\dot{K}\dddot{S} + \underline{\dddot{A}\dddot{S}^3} + 25\,\underline{H}.$$

La formule de ce sulfate, qui est un octaèdre régulier, est la même que celle de l'alun ; j'avais cru au premier moment qu'il serait possible que ce sel fût un alun parti-

culier, mais sa composition en diffère trop essentiellement pour que l'on puisse adopter cette opinion.

La distillation du soufre exige une chaleur supérieure à 400 degrés ; la présence de l'eau, et dans une proportion aussi forte, environ 16 pour cent, dans un sel produit à une température si élevée, me paraît un fait digne d'intérêt ; je ne crois pas que jusqu'à présent on soit parvenu à combiner l'eau par la voie sèche ; cet exemple peut, jusqu'à un certain point, faire concevoir la présence de certains silicates hydratés comme les zéolithes au milieu des roches volcaniques. On suppose assez généralement que ces minéraux sont des produits postérieurs à la consolidation des roches dans lesquelles on les observe : cette hypothèse est peu en rapport avec la position des zéolithes qui forment constamment des amandes ou des nodules plus ou moins gros au milieu des roches ignées souvent compactes ; du reste, il n'est plus nécessaire de recourir à cette hypothèse, puisque le sulfate de la solfatare nous apprend que dans certaines circonstances l'eau peut entrer en combinaison à une forte chaleur. Du reste cet exemple n'est pas unique, et les fumerolles nous en fournissent un second sur une échelle beaucoup plus grande. D'où vient en effet la vapeur d'eau qui s'échappe souvent pendant des mois entiers d'une lave qui a cessé depuis long-temps d'être en communication avec l'intérieur d'un volcan ? personne ne croit plus qu'elle provienne du sol sur lequel la lave s'est répandue. D'un autre côté, si cette vapeur d'eau était libre au milieu de la lave elle s'échapperait bientôt sous la faible pression qu'elle supporte ; il faut donc qu'elle soit en combinaison dans la lave ; tout porte

même à croire qu'elle en augmente beaucoup la fusibilité, car la consolidation des laves suit presque immédiatement le moment où les fumerolles s'éteignent.

Note sur le dernier Mémoire de M. Guérin-Varry;

Par M. Payen.

Dans les expériences qu'il vient de publier (*Annales de Chimie*, septembre 1835), M. Guérin a étudié avec beaucoup de soin l'un des produits de la réaction de la diastase qui ne nous avait encore que peu occupé ; la science doit gagner à ces examens contradictoires, mais pour cela il faut surtout enregistrer les faits sur lesquels, après les plus minutieuses recherches, on est resté définitivement d'accord ; c'est ce que je me propose de faire brièvement ici, en ajoutant quelques observations nouvelles.

Ainsi l'on peut considérer comme mises hors de toute contestation :

1° *L'existence de la diastase* dans les graines *céréales* germées ; je l'ai vérifiée récemment relativement au riz et au maïs ;

2° Son énergie énorme et spéciale sur l'amidone ;

3° La production sous cette influence de la dextrine et du sucre ;

4° Son inertie sur tous les autres principes immédiats essayés (le sucre, la gomme arabique, le gluten, le li-

gneux, l'albumine, plusieurs matières colorantes, la levure, les huiles);

5° Le succès du mode d'extraction que nous avons indiqué. J'ajouterai qu'on peut diminuer de beaucoup la quantité d'alcool nécessaire et rendre le moyen plus économique en évaporant la solution à 60° dans un appareil où la vapeur d'eau condensée produit le vide;

6° L'altération spontanée de la diastase dans l'eau; je puis ajouter maintenant, que la diastase séchée en poudre et renfermée dans un flacon que l'on a débouché plusieurs fois a perdu peu à peu de son énergie primitive et n'en conservait plus aucune au bout de deux ans quoiqu'elle eût absorbé assez peu d'humidité pour être encore pulvérulente.

Cette observation démontre l'utilité de la préparer peu de temps avant de s'en servir; quant aux grandes applications où elle concourt, soit à la fabrication, si importante aujourd'hui, du sirop de dextrine, soit à la préparation de la bière ou des eaux-de-vie de grains et de fécule, on voit qu'il convient d'éviter de garder trop long-temps le malt ou l'orge germé, et surtout d'en préparer un approvisionnement pour plus d'une année.

7° L'absence de dégagement gazeux pendant la réaction de la diastase sur l'amidone, mais au contraire absorption des élémens qui composent l'eau dans la formation du sucre, même d'après l'analyse de celui-ci par M. Guérin.

8° La conversion totale de la fécule en sucre par la diastase; ce fait, démontré par M. Guérin, avait été aperçu par nous, puisque dans une note lue à l'Académie des Sciences le 22 décembre 1834, et reproduite dans les

journaux, nous disions que par un nouveau moyen d'épuration de *l'amidone*, celle-ci *plus facilement hydratée se convertit plus complétement en sucre*. (Voir N° 2, 2e Série du *Journal de Chimie médicale*.)

La cristallisation du sucre que produit la diastase, observée par MM. Fouschard et Chaussenot, et à ce qu'il paraît par M. Dubrunfaut, a été reconnue par M. Guérin identique avec celle du sucre de raisin et du sucre que produit l'acide sulfurique réagissant sur la fécule. — Ici nous croyons apercevoir dans le rapprochement de deux expériences de l'auteur une contradiction notable : en effet 100 de fécule ne lui ont donné que 91,52 de sucre, ce dernier étant comme le sucre de raisin représenté par C^{24} H^{28} O^{14}, tandis que la fécule a pour formule C^{24} H^{20} O^{10}, il en résulte que ce sucre contient 4 atomes d'eau de plus, et que par conséquent 100 de fécule devraient donner 119 de sucre au lieu de 91,52 trouvés par M. Guérin ; M. de Saussure avait obtenu 110, il est probable qu'il était plus près de la vérité.

Nous avions observé que le produit immédiatement rapproché de la réaction rapide de la diastase sur l'amidone avait un poids égal à celle-ci ; cela devait être puisque dans ces circonstances il se forme très peu de sucre et que la dextrine produit a exactement la même composition élémentaire que l'amidone, ainsi que nous croyons l'avoir démontré dans un mémoire actuellement soumis à l'Académie des Sciences.

On nous permettra de faire observer après les rapporteurs de l'académie, que les expériences de M. Guérin ne sauraient prouver que la diastase ne concourre

pas dans la germination à dissoudre l'amidone; car loin de réunir les circonstances naturelles toutes favorables dans lesquelles *la proportion de la diastase, excessivement faible d'abord, augmente ensuite très graduellement, tandis que les produits de sa réaction continuellement enlevés ne peuvent entraver la réaction ultérieure*, les conditions de l'essai précité réalisent précisément le contraire. La diastase s'altère en effet peu à peu, devient acide et n'agit plus, tandis que dans le premier moment son excès pouvait empêcher l'hydratation de la fécule.

Comment admettre d'ailleurs que ce principe, produit au moment même, doué d'une énergie si spéciale sur l'amidone, inerte sur tous les autres principes immédiats, n'agirait pas, tandis que les produits de sa réaction se retrouvent, et que la réaction n'exige qu'une hydratation suffisante de l'amidone?

10° L'élimination si complète, par la diastase, des corps adhérens aux fécules : qu'ainsi isolés ils ne bleuissent plus par l'iode et n'ont plus aucun des caractères de l'amidone.

Nous dirons, en terminant, que l'action remarquable de cet agent, qui dissout et convertit en sucre l'amidone, la *séparant* ainsi nettement de divers corps étrangers sans altérer ceux-ci, justifie bien la dénomination de *diastase*, qui exprime précisément ce fait.

FIN DU TOME SOIXANTIÈME.

[redacted]

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. Décembre 1839.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.
1	746,01	+ 9,4		746,01	+11,4		745,67	+11,8		746,29	+ 7,2	
2	748,50	+ 8,5		749,17	+10,4		749,06	+10,2		750,95	+ 9,0	
3	753,01	+ 7,4		753,23	+10,4		752,77	+11,0		753,45	+ 9,4	
4	758,53	+ 8,6		756,47	+10,3		756,91	+ 9,2		760,75	+ 8,4	
5	765,23	+ 5,0		765,51	+ 9,4		765,64	+ 9,8		765,92	+ 4,0	
6	764,12	+ 0,7		763,48	+ 1,6		762,36	+ 2,0		762,26	+ 1,4	
7	760,80	+ 0,6		760,77	+ 0,4		760,03	+ 0,6		760,80	+ 0,3	
8	760,61	— 1,4		760,02	— 1,0		758,83	— 2,0		757,80	— 1,2	
9	750,12	+ 4,4		749,82	+ 5,6		750,92	+ 5,2		755,71	+ 5,0	
10	764,29	— 2,1		764,80	— 1,4		765,11	— 2,1		766,79	— 4,8	
11	764,59	— 6,5		763,59	— 4,0		763,86	— 2,6		765,07	— 5,0	
12	766,83	— 7,2		766,66	— 4,4		766,14	— 3,5		766,84	— 3,3	
13	767,12	— 0,3		766,80	+ 0,3		766,05	+ 0,7		767,19	— 0,2	
14	767,55	— 2,7		767,03	— 2,3		766,55	— 2,3		766,87	— 2,1	
15	766,17	— 4,6		765,47	— 2,4		765,23	— 1,6		765,83	— 2,2	
16	766,59	— 1,8		767,01	— 0,3		766,87	+ 0,4		766,84	+ 1,0	
17	767,12	+ 0,6		766,59	+ 1,2		766,16	+ 0,9		766,55	— 0,7	
18	762,22	+ 0,2		759,91	+ 1,4		756,59	+ 2,0		766,59	+ 2,6	
19	753,04	+ 2,4		752,00	+ 2,9		750,50	+ 2,9		749,17	0,0	
20	751,34	— 0,4		752,58	— 0,5		752,80	0,0		754,46	— 2,2	
21	757,57	— 2,8		758,17	— 2,6		758,43	— 3,2		759,96	— 3,2	
22	764,66	— 8,6		765,01	— 5,5		765,82	— 5,2		768,57	— 6,5	
23	771,48	— 2,0		771,11	0,0		771,05	+ 0,6		771,38	+ 1,4	
24	770,04	+ 1,6		769,23	+ 2,0		768,47	+ 2,4		768,04	+ 1,7	
25	766,68	— 2,8		766,16	— 1,5		765,81	— 0,9		766,59	— 3,6	
26	768,01	— 6,3		767,63	— 4,4		767,37	— 3,1		767,77	— 5,0	
27	768,39	— 7,5		767,99	— 5,0		767,59	— 5,2		767,75	— 6,2	
28	768,18	— 6,4		766,44	— 4,9		766,08	— 4,9		766,47	— 5,4	
29	766,00	+ 4,3		765,52	+ 4,6		765,53	+ 4,4		765,88	+ 4,0	
30	763,52	+ 3,2		762,51	+ 5,8		761,68	+ 6,1		763,59	+ 3,3	
31	765,86	+ 0,1		765,68	+ 2,2		766,07	+ 0,3		766,73	— 1,3	
1	756,82	+ 4,1		756,93	+ 5,7		7. ,73	+ 5,7		758,07	+ 3,9	
2	763,27	— 2,0		762,74	— 0,8		762,07	— 0,3		763,54	— 1,2	
3	766,40	— 2,5		765,68	— 1,2		765,67	— 0,7		766,61	— 0,1	
	762,28	— 0,2		762,01	+ 1,1		761,67	+ 1,5		762,87	— 0,3	

JOURS.	Thermomètre. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	+12,0	+ 8,0	Brouillard.	S.
2	+11,3	+ 7,0	Eclaircies,	S.
3	+11,5	+ 5,0	Quelq. éclairc., brouill.	S.
4	+11,0	+ 6,8	Très nuageux.	S. O.
5	+10,1	+ 4,1	Légers nuages, brouill.	S. O.
6	+ 2,0	— 0,5	Brouillard très-épais.	S. E.
7	+ 0,6	— 0,4	Brouillard épais.	Calme.
8	— 1,0	— 2,0	Brouillard épais.	N. O.
9	+ 5,6	+ 4,0	Brouillard.	O. N. O.
10	— 1,4	— 4,8	Beau ciel.	N. E.
11	— 2,6	— 7,5	Beau ciel, léger brouill.	N. E.
12	— 3,3	— 8,0	Brouillard.	N.
13	+ 0,7	— 3,2	Brouillard.	N. O.
14	— 1,1	— 3,2	Brouillard.	N. E.
15	— 1,6	— 5,0	Brouillard.	E. N. E.
16	+ 0,4	— 2,2	Brouillard.	N. E.
17	+ 1,4	0,0	Brouillard.	N. E.
18	+ 3	— 1,8	Couvert, pluie fine.	S. O.
19	+ 3	+ 2,0	Quelques nuages.	N. O.
20	0,0	— 1,0	Couvert.	N. E.
21	— 2,6	— 3,3	Couvert.	N. E.
22	— 5,0	— 9,6	Beau ciel.	N. E. faible.
23	+ 1,9	— 8,4	Couvert.	N. N. E. faibl.
24	+ 2,4	+ 0,7	Couvert.	N. faible.
25	— 0,7	— 3,2	Beau ciel.	N. faible.
26	— 3,1	— 7,0	Beau ciel.	N. O. faible.
27	— 4,8	— 8,9	Couvert.	S. S. E. faible.
28	— 5,1	— 7,0	Beau ciel.	S. S. E. faible.
29	+ 5,0	— 6,6	Pluie fine.	S. S. O.
30	+ 6,1	+ 2,5	Couvert.	O.
31	+ 2,6	— 0,8	Beau ciel.	N. O.
1	+ 6,2	+ 2,7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	0,0	— 2,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,482
3	— 0,3	— 5,1	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 1,222
	+ 1,9	— 1,8	Moyennes du mois + 0,1.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE.

emp. 54_55.° Diastase. Fig. 3.

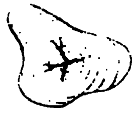





Fig. 1.

Temp. 59_60.° Fig. 4.






6.

Temp. 61_62.° Diastase. Fig. 7.

Temp. 59_60.° Diastase point de changemens.




Temp. 64_65.° Fig. 10.

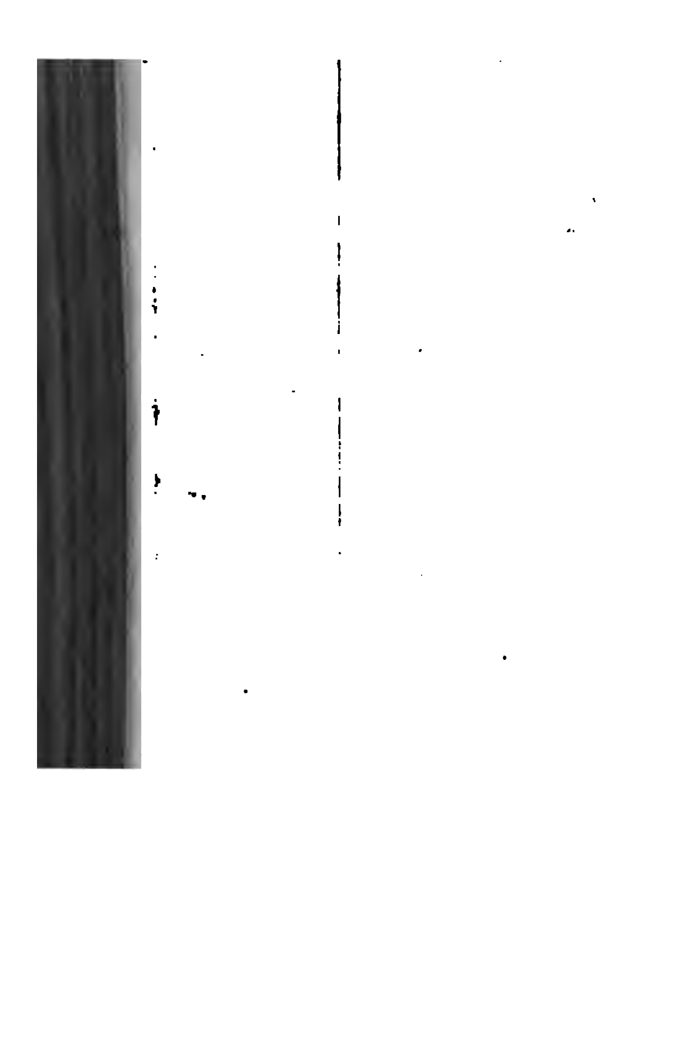
Temp. 62_63.° même ét[illegible] dans l'expérience 61_62.°

Temp. 62_63.° Diastase [illegible] état que 61_62.° Diastase [illegible]



Temp. 64_65.° Diastase. voir l'expérience 63_64.° Diastase Fig. 9.

Emile Auguemon del. Dufour sc.



[redacted]



